

572,135
Rec'd PCT/PTO 22 OCT 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年11月6日 (06.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/091338 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 83/05, C08K 5/541, H01L 33/00, C08L 63/00, C08K 5/057, H01L 23/29, C08K 5/55

〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島3丁目2番4号
Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05142

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2003年4月23日 (23.04.2003) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 津村 学
(TSUMURA,Manabu) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂
津市 烏鵠西5丁目2-23 浩然寮A101 Osaka (JP). 井手 正仁 (IDE,Masahito) [JP/JP]; 〒566-0072 大
阪府 摂津市 烏鵠西5丁目2-23 浩然寮D202
Osaka (JP). 大内 克哉 (OUCHI,Katsuya) [JP/JP]; 〒
669-1133 兵庫県 西宮市 東山台4丁目15-10
Hyogo (JP). 蔵本 雅史 (KURAMOTO,Masafumi)
[JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡491番
地100 日亞化学工業株式会社内 Tokushima (JP).
三木 倫英 (MIKI,Tomohide) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島
県 阿南市 上中町岡491番地100 日亞化学工
業株式会社内 Tokushima (JP). 新居 育也 (NII,Ikuya)
[JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡491番
地100 日亞化学工業株式会社内 Tokushima (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-125947 2002年4月26日 (26.04.2002) JP
特願2002-133412 2002年5月9日 (09.05.2002) JP
特願2002-135022 2002年5月10日 (10.05.2002) JP
特願2002-225189 2002年8月1日 (01.08.2002) JP
特願2003-26649 2003年2月4日 (04.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化
学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP];

/続葉有/

(54) Title: HARDENABLE COMPOSITION, HARDENING PRODUCT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND LIGHT EMITTING DIODE SEALED WITH THE HARDENING PRODUCT

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物、その製造方法およびその硬化物により封止された発光ダイオード

(57) Abstract: A hardenable composition from which a hardening product of high adherence and high transparency or a hardening product of high toughness and high transparency can be produced. In particular, a hardenable composition comprising an organic compound having, per molecule, at least two reactive carbon to carbon double bonds and SiH groups (A), a silicon compound having, per molecule, at least two SiH groups (B), a hydrosilylating catalyst (C), a silane coupling agent and/or an epoxidized compound (D) and a silanol condensation catalyst (E). There is further provided a light emitting diode sealed with the hardening product obtained by hardening the hardenable composition.

(57) 要約:

本発明は、接着性に優れ、高い透明性を有する硬化物、または韌性が高く、高
い透明性を有する硬化物を与える硬化性組成物を提供すること。

(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも
2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有す
るケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) シランカップリング剤及び
/又はエポキシ基含有化合物、並びに、(E) シラノール縮合触媒を含有する硬
化性組成物。当該硬化性組成物を硬化させてなる硬化物により封止された発光ダ
イオードである。

WO 03/091338 A1



(74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): CA, CN, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

硬化性組成物、硬化物、その製造方法および
その硬化物により封止された発光ダイオード

5 技術分野

本発明は、硬化性組成物、その硬化物、その硬化物の製造方法、及びその硬化物により封止された発光ダイオードに関するものである。

背景技術

10 発光ダイオード（LED）封止用材料をはじめとする光学用材料としては、近年使用環境の変化に伴い、光学的透明性が高いばかりでなく、高い接着性を有する材料が求められている。接着性が低い場合、LEDパッケージと封止樹脂界面で剥離が発生する。剥離の発生により輝度の低下や、また接着性が著しく低い場合は封止樹脂がパッケージから外れる可能性があり製品の信頼性に関する問題となる。例えば表面実装タイプのLEDではプラスチック、セラミックス、銀等のパッケージ構成材料との接着性が良好であることも望まれている。

一方、発光ダイオード（LED）封止用材料をはじめとする光学用材料としては、近年使用環境の変化に伴い、光学的透明性が高いばかりでなく、高い韌性を有する材料についても求められている。封止樹脂の韌性が低い場合、例えばLEDパッケージ実装時のハンダリフローにおいてクラックが発生するといった問題が発生する。また、高温から低温への変化等の使用環境の変化に耐え切れずクラックが発生するといった問題が発生する。

従来、付加型反応硬化型（ヒドロシリル化）シリコーンにおいて、エポキシ基及びアルコキシ基がケイ素原子に結合した有機ケイ素化合物と有機アルミニウム化合物を含有した硬化性組成物が良好な密着性を示し、粘着シート、加工布等に応用する技術が提案されている（特開平08-183934号、特開平05-140459号）。しかしながら、この技術で得られる材料は、硬度、タック性、光学特性の観点から透明光学材料用途、特に発光ダイオード用途としては向いていない。また、付加型反応硬化型（ヒドロシリル化）液状組成物にエポキシ樹脂

及びアルミニウム化合物を添加し接着性を向上させる技術が提案されている（特許第3354973号）。しかしながら、得られた硬化物の透明性については開示されておらず、光学材料用途、特に発光ダイオード用途に関しては何ら開示されていなかった。

5 また、縮合反応硬化型シリコーンにおいて、建造物目地部のシーリング材として使用する場合に、ほう酸エステルを添加することにより目地深さが浅い場合でも被着体との良好な接着性を発現できることが開示されている（特開昭59-1
10 55483号）。しかしながらこの系は室温硬化であり、加熱硬化での効果発現や、反応形式が異なる付加反応型の系に適応した場合の効果発現に関しては何ら開示されていなかった。

一方、SiH基と反応性を有する炭素一炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物が知られている（WO 01-81475）。この硬化性組成物を硬化させてなる硬化物は光学材料として好適に使用することが出来る。しかしながら、光学材料用途としてフィルム、例えばレンズといった成形体、封止材料といった用途においては、光学特性のほかに材料の長期信頼性の点から高い力学特性が求められる。ここで硬化物の架橋密度が高いと材料が脆くなり引っ張り特性が低下するといった問題があった。

また、トリアリルイソシアヌレートを成分として含有する硬化性組成物も提案されている（特開昭50-100号、特開平09-291214号）。特開昭50-100号に記載の硬化性組成物は得られる硬化物のガラス転移温度が低く、耐熱性の観点で十分でない。特開平09-291214号には、硬化性組成物から得られた硬化物の透明性については開示されておらず、また硬化物の韌性制御に関する方策については何ら開示されていなかった。

25

発明の要約

従って、第一の本発明の目的は、接着性に優れかつ高い透明性を有する硬化物を与える硬化性組成物、及び／又は、接着性に優れ、韌性が高くかつ高い透明性を有する硬化物を与える硬化性組成物；該硬化性組成物を硬化させてなる硬化物

；該硬化物の製造方法；並びに、該硬化物を用いた発光ダイオードを提供することである。第二の本発明及び第三の本発明の目的は、韌性が高くかつ高い透明性を有する硬化物を与える硬化性組成物、該硬化性組成物を硬化させてなる硬化物、及び、該硬化物の製造方法を提供することである。第四の本発明の目的は、接着性に優れかつ高い透明性を有する硬化物を用いた発光ダイオード、及び／又は、接着性に優れ、韌性が高くかつ高い透明性を有する硬化物を用いた発光ダイオードを提供することである。

すなわち第一の本発明は、

(A) SiH基と反応性を有する炭素－炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、

(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに、

(E) シラノール縮合触媒

を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する（請求の範囲第1項）。

第一の本発明の好ましい態様は以下のとおりである。

(E) 成分が、有機アルミニウム化合物及び／又はほう酸エステルである、請求の範囲第1記載の硬化性組成物（請求の範囲第2項）。

(D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基と加水分解性ケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求の範囲第1又は2記載の硬化性組成物（請求の範囲第3項）。

(D) 成分が、分子中にエポキシ基と加水分解性ケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求の範囲第1又は2項記載の硬化性組成物（請求の範囲第4項）。

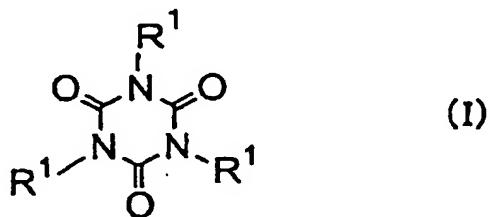
(E) 成分が、アルミニウムキレート化合物及び／又はアルミニウムアルコラート化合物である、請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第5項）。

(E) 成分が、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、ア

ルミニウムエチルアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート及びアルミニウムトリス（アセチルアセトネート）からなる群より選ばれる少なくとも1種類である、請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第6項）。

（E）成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれる少なくとも1種類である、請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第7項）。

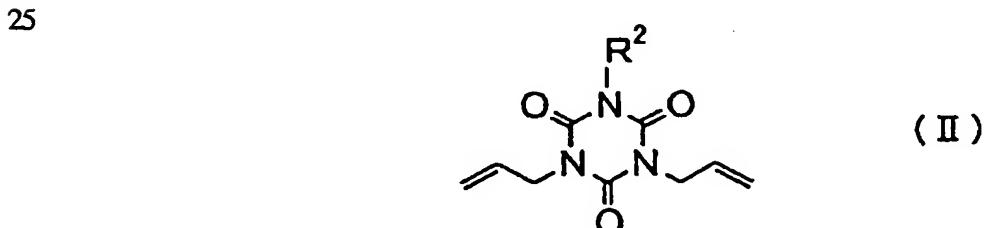
（A）成分が、下記一般式（I）



（式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっていても同一であってもよい。）で表される化合物である、請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第8項）。

20 （A）成分がトリアリルイソシアヌレートであり、（B）成分が1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第9項）。

（A）成分として、下記一般式（II）



(式中R²は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物を含有する、請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第10項）。

5 (A) 成分として、さらにトリアリルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第10項記載の硬化性組成物（請求の範囲第11項）。

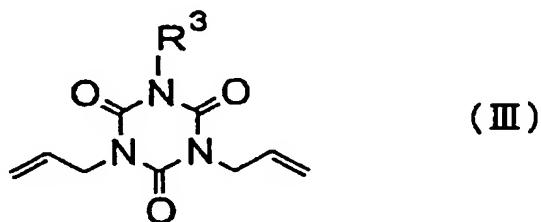
R²が、水素原子、又は、炭素数1～50の一価の有機基である、請求の範囲第10又は11項記載の硬化性組成物（請求の範囲第12項）。

10 (A) 成分の20重量%以上を、一般式（II）で表される化合物が占める、請求の範囲第10～12項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第13項）。

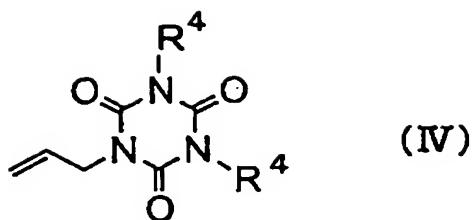
一般式（II）で表される化合物はジアリルモノグリシジルイソシアヌレートである、請求の範囲第11～13項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第14項）。

15 (B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第14項記載の硬化性組成物（請求の範囲第15項）。

(B) 成分が、下記一般式（III）



(式中R³は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物と1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び／又は、下記一般式（IV）



5

(式中 R⁴ は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表し、それぞれの R⁴ は同一であっても異なっていてもよい。) で表される化合物と 1 分子中に少なくとも 3 個の SiH 基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を含有する、請求の範囲第 1 ~ 15 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第 16 項）。

R³ 及び R⁴ が、水素原子、又は、炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基である、請求の範囲第 16 項記載の硬化性組成物（請求の範囲第 17 項）。

(B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物を含有する、請求の範囲第 16 項記載の硬化性組成物（請求の範囲第 18 項）。

(B) 成分として、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物のみを含有する、請求の範囲第 16 項記載の硬化性組成物（請求の範囲第 19 項）。

(A) 成分がトリアリルイソシアヌレートである、請求の範囲第 16 ~ 19 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第 20 項）。

(A) 成分が、トリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの混合物である、請求の範囲第 16 ~ 19 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第 21 項）。

また第一の本発明は、請求の範囲第 1 ~ 21 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物でもある（請求の範囲第 22 項）。

さらに第一の本発明は、請求の範囲第1～21項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させることを特徴とする、硬化物の製造方法でもある（請求の範囲第23項）。

さらにまた第一の本発明は、請求の範囲第22項記載の硬化物により封止された発光ダイオードでもある（請求の範囲第24項）。

第二の本発明は、

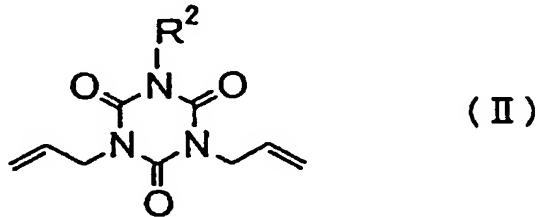
(A) SiH基と反応性を有する炭素一炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、

(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、及び、

(C) ヒドロシリル化触媒

を含有する硬化性組成物であって、

(A) 成分として、下記一般式(II)



(式中R²は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する（請求の範囲第25項）。

第二の本発明の好適な態様は以下のとおりである。

(A) 成分として、さらにトリアリルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第25項記載の硬化性組成物（請求の範囲第26項）。

R²が、水素原子、又は、炭素数1～50の一価の有機基である、請求の範囲第25又は26項記載の硬化性組成物（請求の範囲第27項）。

(A) 成分の20重量%以上を、一般式(II)で表される化合物が占める、請求の範囲第25～27項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第28項）。

一般式(II)で表される化合物がジアリルモノグリシジルイソシアヌレート

である、請求の範囲第26～28項のいずれか1項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第29項）。

(B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第29項記載の硬化性組成物（請求の範囲第30項）。

また第二の本発明は、請求の範囲第25～30項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物でもある（請求の範囲第31項）。

さらに第二の本発明は、請求の範囲第25～30項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させることを特徴とする、硬化物の製造方法でもある（請求の範囲第32項）。

第三の本発明は、

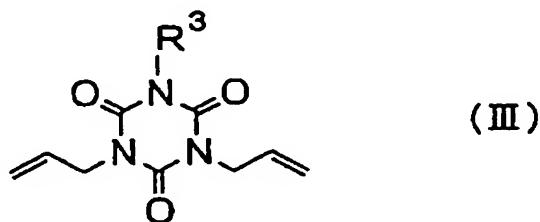
(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、

(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、及び、

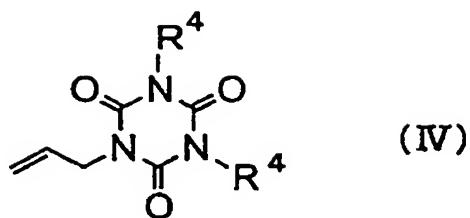
(C) ヒドロシリル化触媒

を含有する硬化性組成物であって、

(B) 成分が、下記一般式(III)



(式中R³は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物と1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び／又は、下記一般式(IV)



5

(式中 R⁴ は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表し、それぞれの R⁴ は同一であっても異なっていてもよい。) で表される化合物と 1 分子中に少なくとも 3 個の SiH 基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物に

10 関する（請求の範囲第 33 項）。

第三の本発明の好適な態様は以下のとおりである。

R³ 及び R⁴ が、水素原子、又は、炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基である、請求の範囲第 33 項記載の硬化性組成物（請求の範囲第 34 項）。

(B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第 33 項記載の硬化性組成物（請求の範囲第 35 項）。

(B) 成分として、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシルイソシアヌレートの反応物のみを含有する、請求の範囲第 33 項記載の硬化性組成物（請求の範囲第 36 項）。

(A) 成分がトリアリルイソシアヌレートである、請求の範囲第 33 ~ 36 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第 37 項）。

(A) 成分が、トリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシルイソシアヌレートの混合物である、請求の範囲第 33 ~ 36 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物（請求の範囲第 38 項）。

また第三の本発明は、請求の範囲第 33 ~ 38 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物でもある（請求の範囲第 39 項）。

さらに第三の本発明は、請求の範囲第33～38項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させることを特徴とする、硬化物の製造方法（請求の範囲第40項）。

第四の本発明は、発光素子と、該発光素子が配される外部電極が上面に形成された基板と、該基板上に接して設けられるモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、

前記基板と前記モールド部材との接触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接触面は50%～90%であると共に、前記モールド部材は、

- 10 (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、
- (B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに、
- 15 (E) シラノール縮合触媒

を含有する硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオードに関する（請求の範囲第41項）。

請求の範囲第41項記載の発光ダイオードにおいて、基板は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物から形成されたものであることが好ましい（請求の範囲第42項）。

また第四の本発明は、発光素子と、該発光素子が配される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、前記開口部を封止するモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、

前記パッケージは、前記開口部底面において外部電極の一端部が露出するようにな形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面の面積を100%とした場合において、前記開口部底面にて露出される外部電極の占有面積は50～90%であると共に、

前記モールド部材は、

- (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2

個含有する有機化合物、

- (B) 1分子中に少なくとも2個のS i H基を含有する化合物、
- (C) ヒドロシリル化触媒、
- (D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに、
- 5 (E) シラノール縮合触媒

を含有する硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオードにも関する（請求の範囲第43項）。

請求の範囲第43項記載の発光ダイオードにおいて、パッケージは、開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部を有するものであることが好ましい（請求の範囲第44項）。

請求の範囲第43又は44項記載の発光ダイオードにおいて、パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物であることが好ましい（請求の範囲第45項）。

第四の本発明の好適な態様を以下に示す。

(D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基と加水分解性ケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求の範囲第41～45項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第46項）。

(E) 成分が、有機アルミニウム化合物及び／又はほう酸エステルである、請求の範囲第41～46項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第47項）。

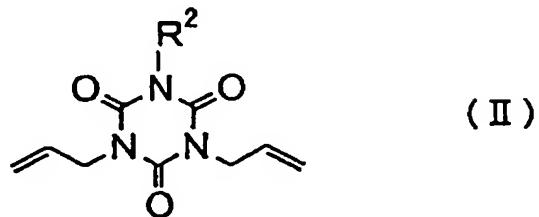
(E) 成分が、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート及びアルミニウムトリス（アセチルアセトネート）からなる群よ

り選ばれる少なくとも1種類である、請求の範囲第41～46項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第48項）。

5 (E) 成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマル
プロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれる少な
くとも1種類である、請求の範囲第41～46項のいずれか1項に記載の発光ダ
イオード（請求の範囲第49項）。

10 (A) 成分がトリアリルイソシアヌレートであり、(B) 成分が1, 3, 5,
7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応
物である、請求の範囲第41～49項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（
請求の範囲第50項）。

硬化性組成物が、(A) 成分として、下記一般式(I I)



(式中R²は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物を含有する、請求の範囲第41～49項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第51項）。

硬化性組成物が、(A) 成分として、さらにトリアリルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第51項記載の発光ダイオード（請求の範囲第52項）。

(A) 成分の20重量%以上を、一般式(I I)で表される化合物が占める、請求の範囲第51又は52項記載の発光ダイオード（請求の範囲第53項）。

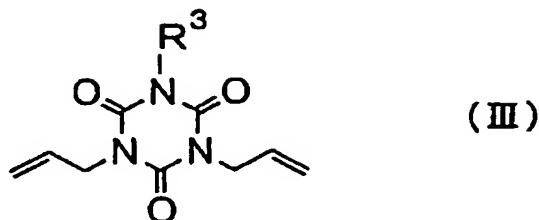
25 一般式(I I)で表される化合物はジアリルモノグリシジルイソシアヌレートである、請求の範囲第51～53項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第54項）。

(B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第54項記載の発光ダイオ

ード（請求の範囲第 5 5 項）。

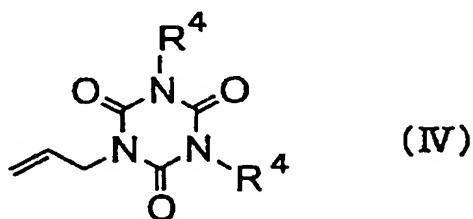
(B) 成分が、下記一般式 (I I I)

5



(式中 R³ は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。) で表される化合物と 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び／又は、下記一般式 (I V)

15



(式中 R⁴ は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表し、それぞれの R⁴ は同一であっても異なっていてもよい。) で表される化合物と 1 分子中に少なくとも 3 個の SiH 基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を含有する、請求の範囲第 4 1 ～ 5 4 項のいずれか 1 項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第 5 6 項）。

(B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物を含有する、請求の範囲第 5 6 項記載の発光ダイオード（請求の範囲第 5 7 項）。

硬化性組成物が、(B) 成分として、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリ

シジルイソシアヌレートの反応物のみを含有する、請求の範囲第56項記載の発光ダイオード（請求の範囲第58項）。

(A) 成分がトリアリルイソシアヌレートである、請求の範囲第56～58項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第59項）。

5 (A) 成分が、トリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの混合物である、請求の範囲第56～58項のいずれか1項に記載の発光ダイオード（請求の範囲第60項）。

さらに第四の本発明は、発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備
10 える発光ダイオードであつて、

前記パッケージは、前記開口部底面において外部電極の一端部が露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面の面積を100%とした場合において、前記開口部底面にて露出される前記外部電極の占有面積は50%～90%であり、

15 前記モールド部材は請求の範囲第31又は39項に記載の硬化物を含むことを特徴とする発光ダイオード（請求の範囲第61項）に関する。

請求の範囲第61項記載の発光ダイオードにおいて、パッケージは、開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部を有するものであることが好ましい。

請求の範囲第61又は62項記載の発光ダイオードにおいて、パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物であることが好ましい（請求の範囲第63項）。

25

発明の詳細な開示

以下、本発明を詳細に説明する。

<第一の本発明>

まず第一の本発明の（A）成分について説明する。

(A) 成分は、SiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であれば特に限定されない。上記有機化合物としては、ポリシロキサンー有機プロックコポリマーやポリシロキサンー有機グラフトコポリマー等の、シロキサン単位(Si—O—Si)を含む化合物以外のものが好ましく、構成元素としてC、H、N、O、S及びハロゲン以外の元素を含まない化合物がより好ましい。シロキサン単位を含む化合物の場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

SiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

10 (A) 成分は、単独で用いても良いし、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

(A) 成分の化合物は、有機重合体系の化合物と有機单量体系の化合物に分類できる。

有機重合体系化合物としては特に限定されないが、例えば、ポリエーテル系、
15 ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノールーホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物等が挙げられる。

有機单量体系化合物としては特に限定されないが、例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；鎖状、環状等の
20 脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物；これらの混合物等が挙げられる。

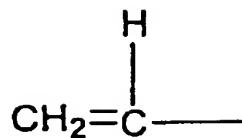
(A) 成分のSiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(V)



25

(式中R⁵は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。上記一般式(V)で示される基のうち、原料の入手の容易さから、

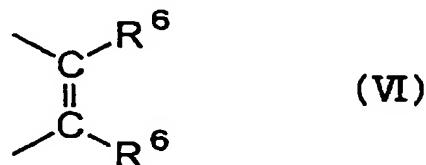
16



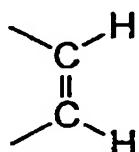
5 で示される基が特に好ましい。

さらに、(A) 成分の Si H 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式 (VI) で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。

10

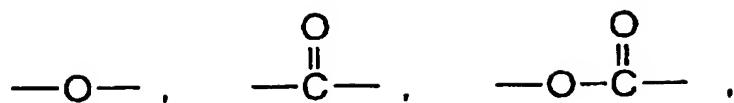


(式中 R⁶ は水素原子あるいはメチル基を表す。2つの R⁶ は同じであってもよいし異なっていてもよい。) このうち、原料の入手の容易さから、下記式で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が好適である。

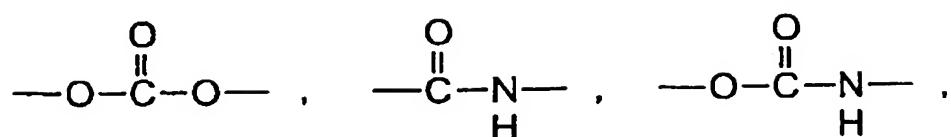


20 Si H 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は (A) 成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していてもよい。上記2価以上の置換基としては特に限定されないが、炭素数0～10の置換基が好ましく、構成元素としてC、H、N、O、S及びハロゲン以外の元素を含まない置換基がより好ましい。上記2価以上の置換基の例としては、

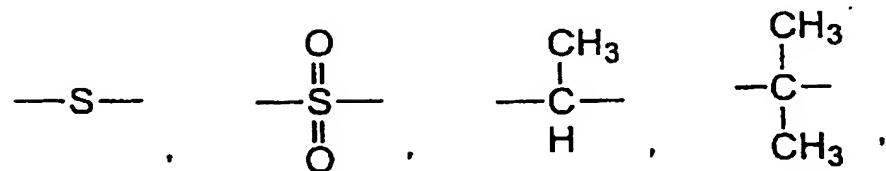
25



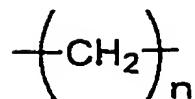
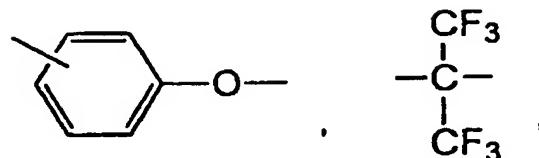
5



10

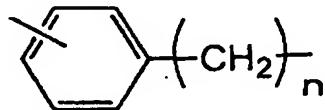


15



(nは1~10の数を表す。)

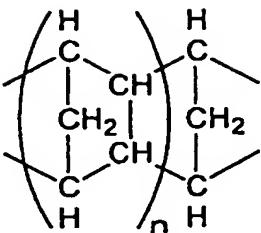
20



(nは0~4の数を表す。)

25

30

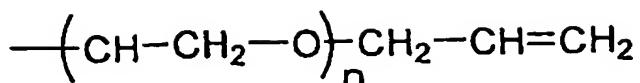


(nは0~4の数を表す。)

が挙げられる。また、例示した2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

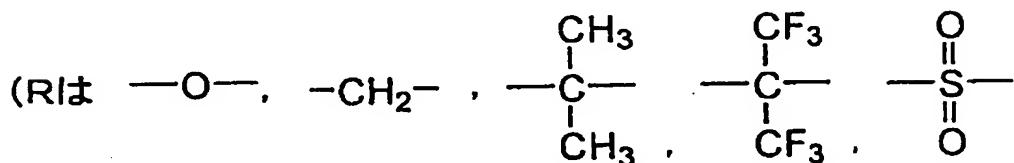
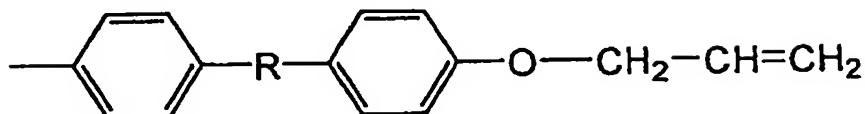
10 (A) 成分の骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシー-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

15



(nは5≥n≥2を満足する数を表す。)

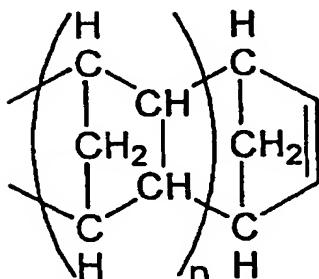
5



10

から選ばれる2価の基を表す。)

15

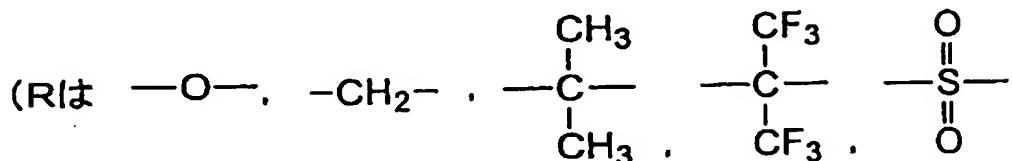
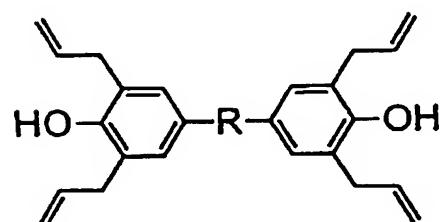
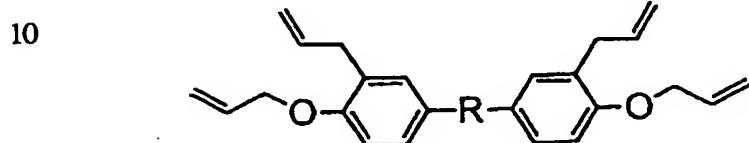
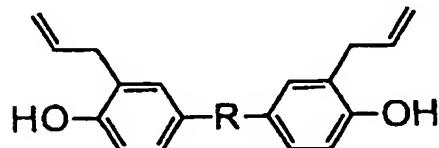


(nは0~4の数を表す。)

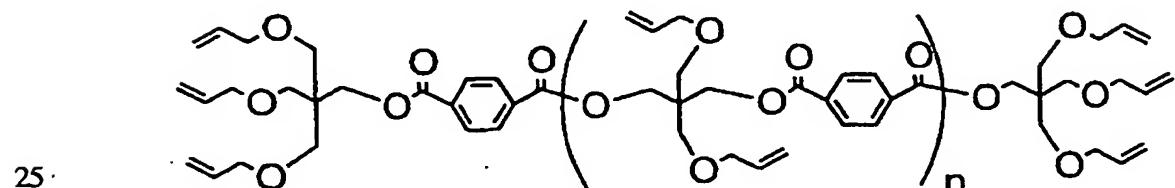
20 が挙げられる。

(A) 成分の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1, 1, 2, 2-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類(純度50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、ジビニルビフェニル、1, 3-ジイソプロペニルベンゼン、1, 4-ジイソプロペニルベンゼン、それらのオリゴマー、1, 2-ポリブタジ

エン(1, 2比率10~100%のもの、好ましくは1, 2比率50~100%のもの)、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、

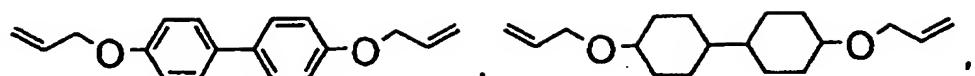


20 から選ばれる2価の基を表す。)

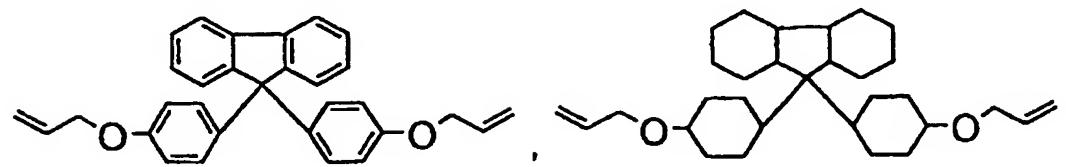


($n \geq 1$)

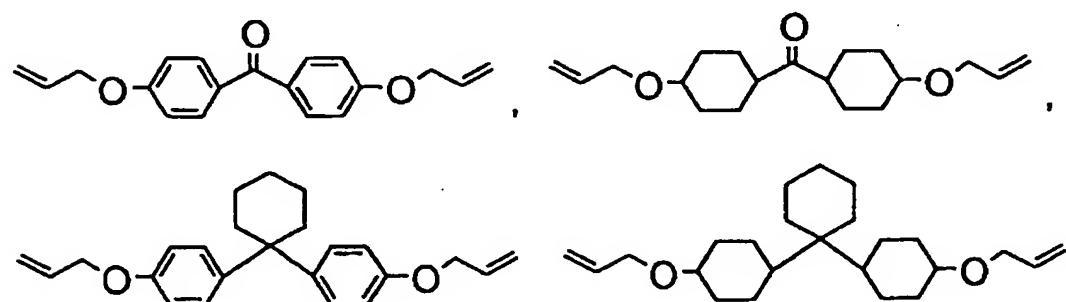
21



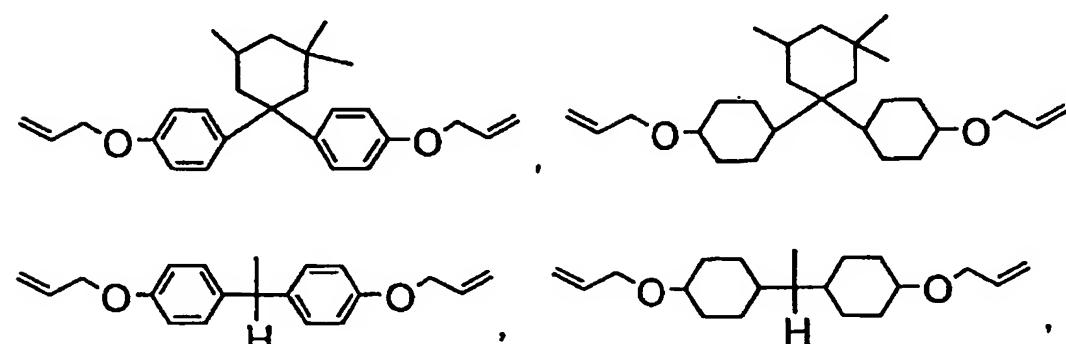
5



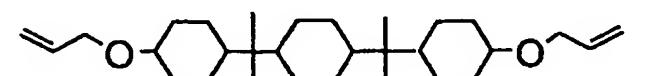
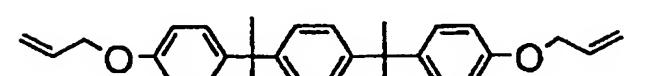
10



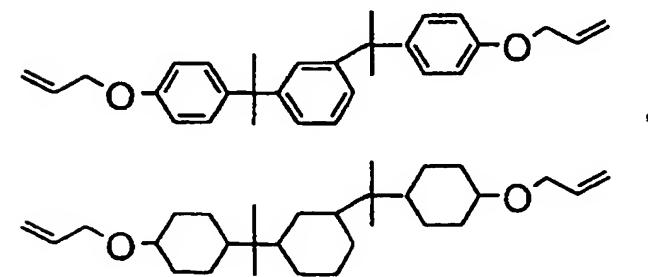
15



20



25



、エポキシ樹脂のグリシジル基の一部あるいは全部をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

(A) 成分としては、骨格部分と炭素ー炭素二重結合とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。上記低分子量化合物の具体例としては、
5 ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペントジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペントジエン、トリシクロペントジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペントン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

10 (A) 成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合を (A) 成分 1 gあたり 0. 001 mol 以上含有するものが好ましく、0. 005 mol 以上含有するものがより好ましく、0. 008 mol 以上含有するものがさらに好ましい。

(A) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合の個数は、1 分子当たり少なくとも 2 個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には 2 個を越えることが好ましく、3 個以上であることがより好ましい。ただし (A) 成分が種々の化合物の混合物であり、各化合物の上記炭素ー炭素二重結合の個数が同定できない場合には、上記混合物全体に関して 1 分子あたりの上記炭素ー炭素二重結合の平均個数を求め、それを、(A) 成分の上記炭素ー炭素二重結合の個数とする。
20 (A) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合の数が 1 分子内当たり 1 個以下の場合は、(B) 成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

(A) 成分としては反応性が良好であるという観点からは、1 分子中にビニル基を 1 個以上含有していることが好ましく、1 分子中にビニル基を 2 個以上含有していることがより好ましい。また貯蔵安定性が良好となりやすいという観点からは、1 分子中にビニル基を 6 個以下含有していることが好ましく、1 分子中にビニル基を 4 個以下含有していることがより好ましい。

(A) 成分としては、力学的耐熱性が高いという観点、並びに、原料液の糸引き性が少なく、成形性及び取扱い性が良好であるという観点からは、分子量が 9

00未満のものが好ましく、700未満のものがより好ましく、500未満のものがさらに好ましい。

(A) 成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るために粘度が23°Cにおいて100Pa・s未満のものが好ましく、30Pa
5 · s未満のものがより好ましく、3Pa・s未満のものがさらに好ましい。粘度はE型粘度計によって測定することができる。

(A) 成分としては、着色（特に黄変）の抑制の観点からは、フェノール性水酸基およびフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基およびフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものがより好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とは、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは、上記フェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換した基を示す。
10

15 複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、(A) 成分は、芳香環の(A) 成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

20 得られる硬化物の着色が少なく、光学的透明性が高く、耐光性が高いという観点からは、(A) 成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、トリアリルイソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)
プロパンのジアリルエーテル、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンが好ましく、トリアリルイソシアヌレート、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)
25 プロパンのジアリルエーテル、1, 2, 4-トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

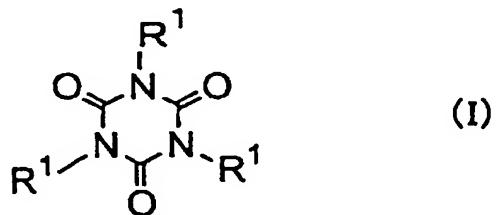
(A) 成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合以外の反応性基を有していてもよい。上記反応性基としては特に限定されないが、例えば、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート

基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。上記反応性基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、上記反応性基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、上記反応性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

5 やすいという点においては、上記反応性基を平均して1分子中に1個以上有して

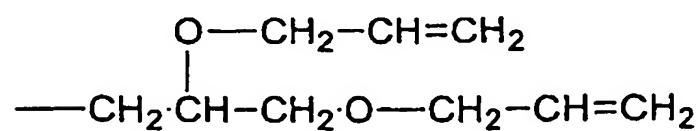
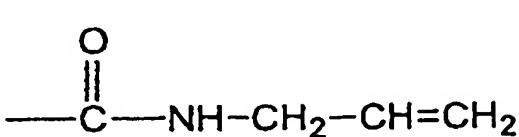
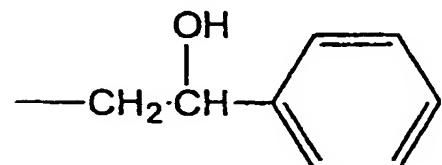
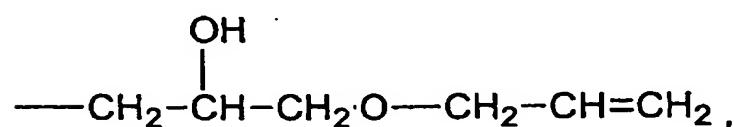
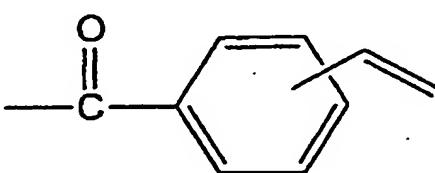
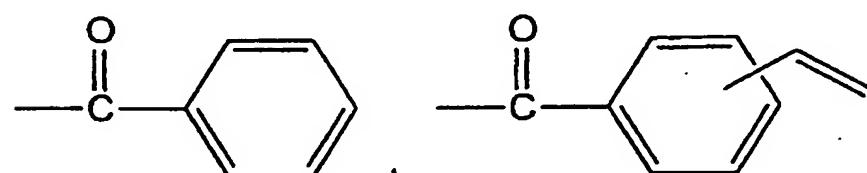
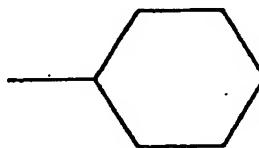
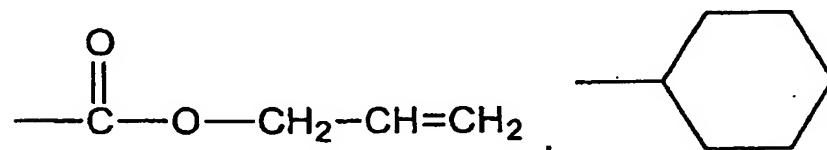
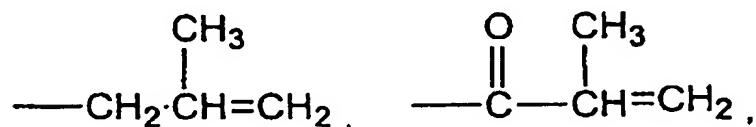
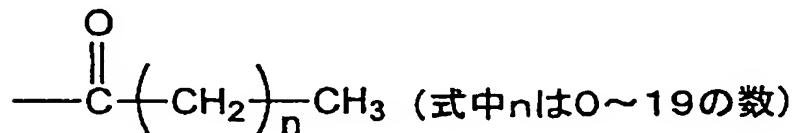
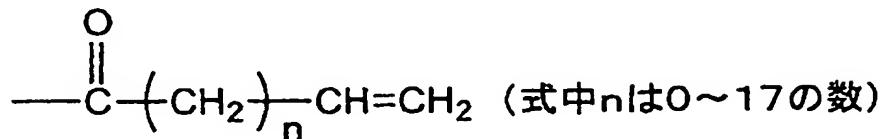
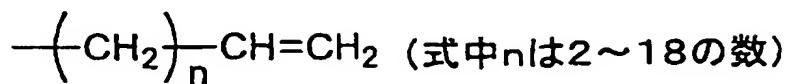
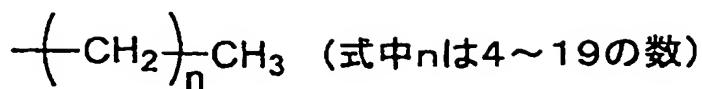
(A) 成分としては、耐熱性および透明性が高いという観点から、下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

10



(式中R¹は炭素数1～50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なって
15 いても同一であってもよい。)

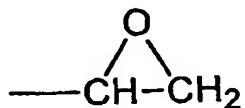
上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数1～20の一価の有機基が好ましく、炭素数1～10の一価の有機基がより好ましく、炭素数1～4の一価の有機基がさらに好ましい。好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、
20 フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、



等が挙げられる。

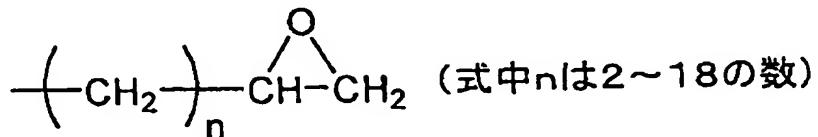
得られる硬化物の各種材料との接着性が良好になりうるという観点からは、上記一般式（I）の3つのR¹のうち少なくとも1つが、エポキシ基を一つ以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、

5

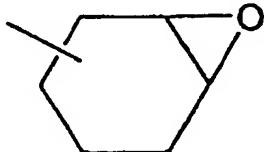


で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることより好ましい。上記エポキシ基を一つ以上含む炭素数1～50の一価の有機基

10 としては、グリシジル基、

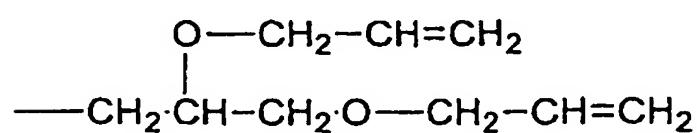
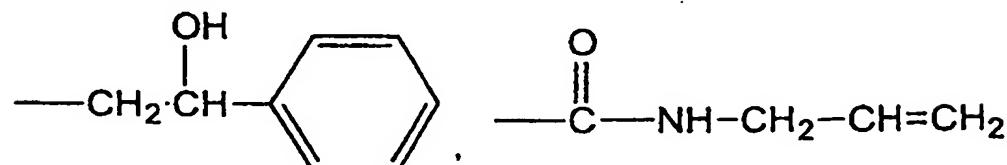
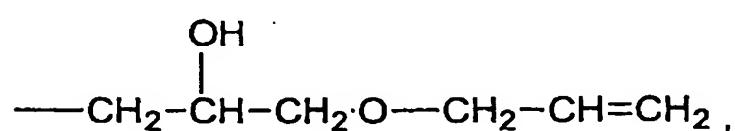
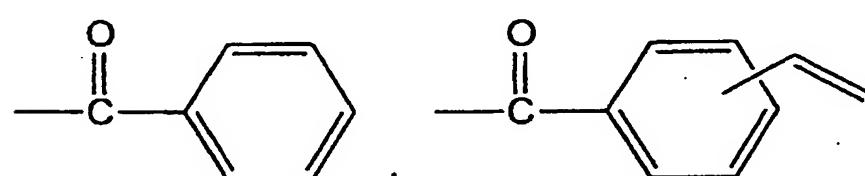
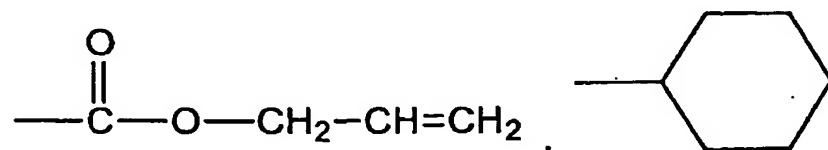
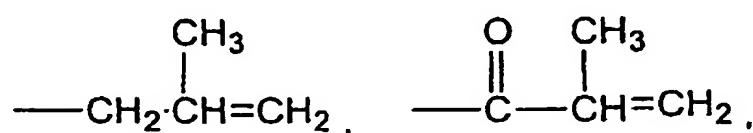
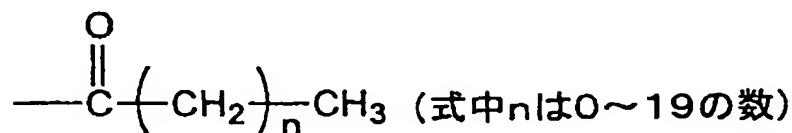
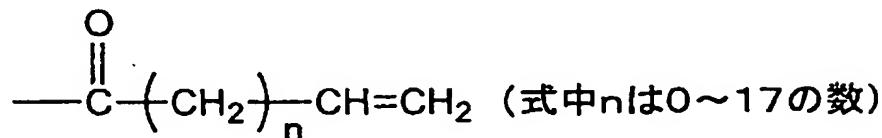
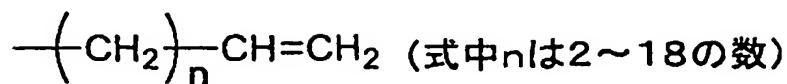
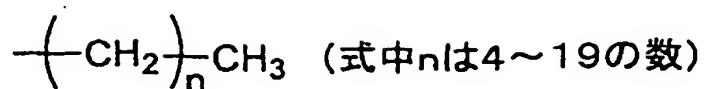


15



が好ましい。

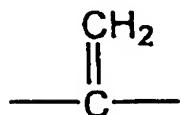
上記一般式（I）のR¹としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、N及びO以外の元素を含まない炭素数1～50の一価の有機基が好ましく、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H及びO以外の元素を含まない炭素数1～50の一価の有機基がより好ましく、炭素数1～50の一価の炭化水素基がさらに好ましい。これら的好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、



等が挙げられる。

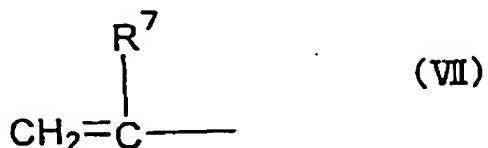
反応性が良好になるという観点からは、上記一般式（I）の3つのR¹のうち少なくとも1つが、

5



で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、3つのR¹のうち少なくとも1つが、下記一般式（VII）

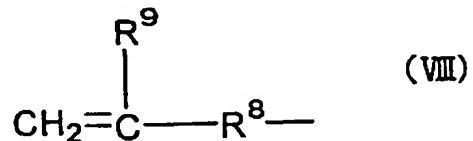
10



（式中R⁷は水素原子あるいはメチル基を表す。）で表される基を1個以上含む

炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましく、3つのR¹のうち少

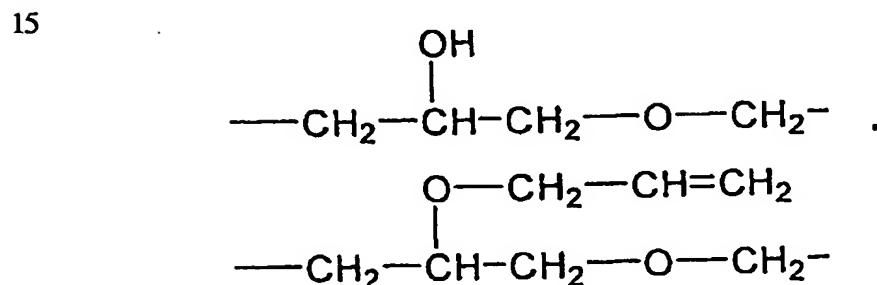
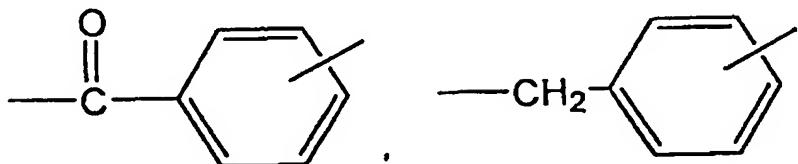
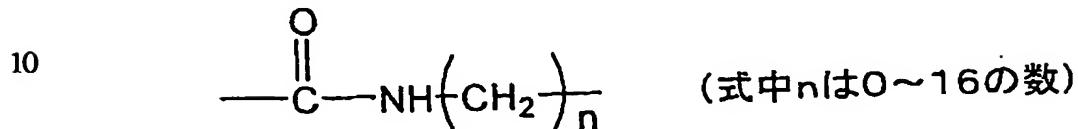
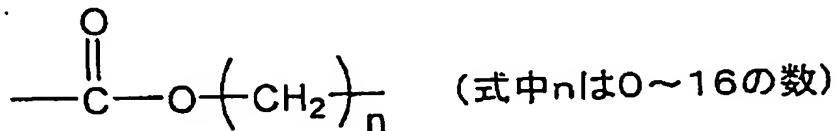
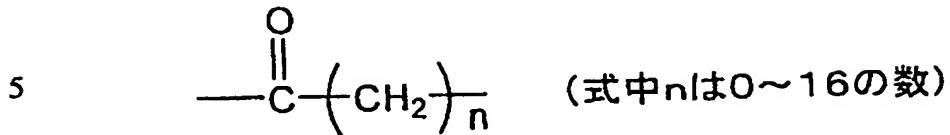
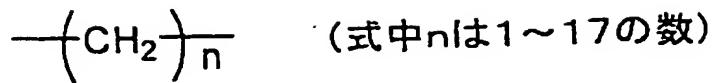
15 なくとも2つが、下記一般式（VIII）



20 （式中R⁸は直接結合あるいは炭素数1～48の一価の有機基を表し、R⁹は水素原子あるいはメチル基を表す。複数のR⁸およびR⁹はそれぞれ異なっていても同一であってもよい。）で表される有機基であることがさらに好ましい。

上記一般式（VIII）のR⁸は、直接結合あるいは炭素数1～48の一価の有機基であるが、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、

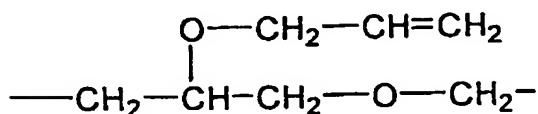
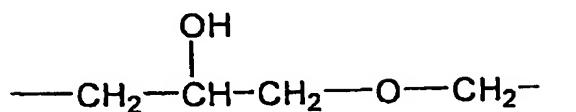
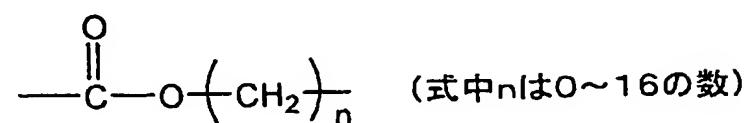
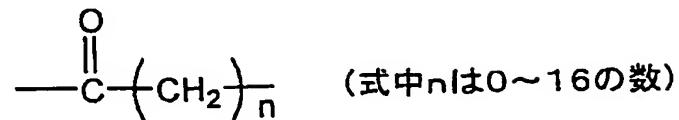
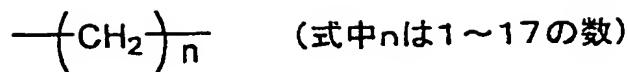
25 直接結合あるいは炭素数1～20の一価の有機基が好ましく、直接結合あるいは炭素数1～10の一価の有機基がより好ましく、直接結合あるいは炭素数1～4の一価の有機基がさらに好ましい。なかでも好ましいR⁸の例としては、



20

等が挙げられる。

上記一般式 (V I I I) の R⁸としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、直接結合、あるいは、2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H及びO以外の元素を含まない炭素数1~48の二価の有機基が好ましく、直接結合あるいは炭素数1~48の二価の炭化水素基がより好ましい。なかでも好ましいR⁸の例としては、



が挙げられる。

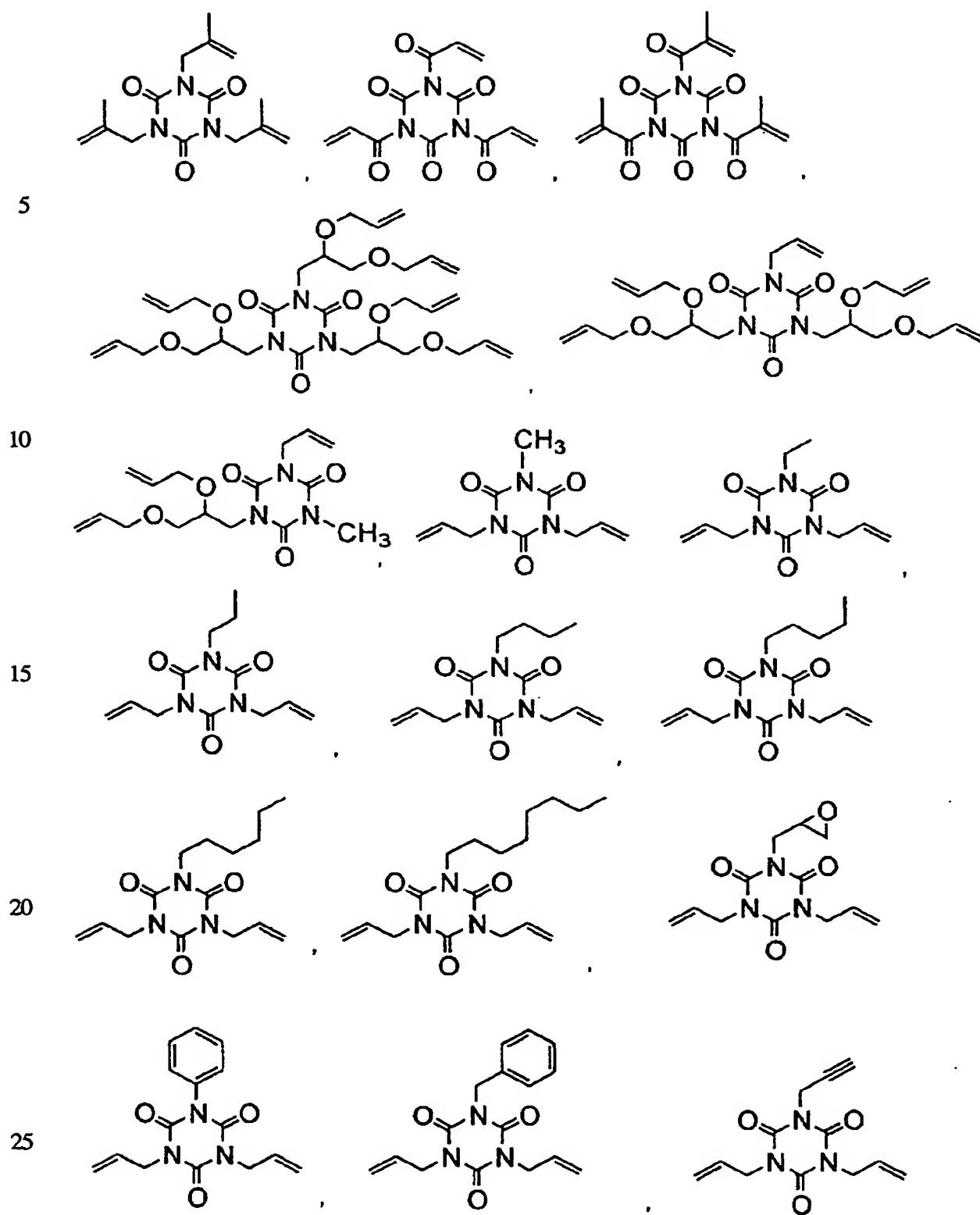
上記一般式 (V I I I) のR⁹は、水素原子あるいはメチル基であるが、反応

20 性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。

ただし、上記一般式 (I) で表される有機化合物においても、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上含有する有機化合物であることがより

25 好ましい。

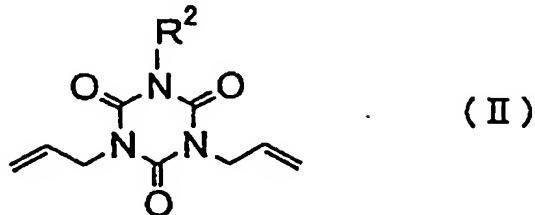
上記一般式 (I) で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、



等が挙げられる。接着性向上のためには、(A) 成分としてはトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

(A) 成分としては、力学的特性の向上という観点から、下記一般式（II）で表される化合物が好ましい。

5



(式中R²は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)

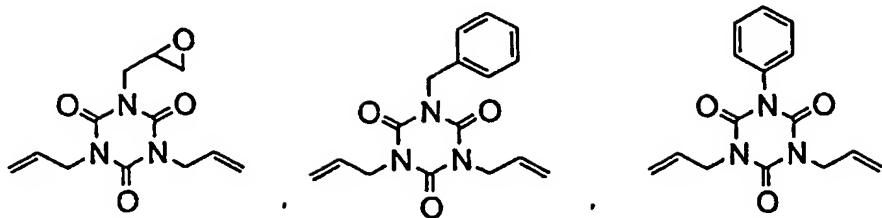
10 ヒドロシリル化合物反応可能な官能基とは、SiH基と反応性を有する炭素一炭素不飽和結合や、SiH基のことを行う。

15 R²は、水素原子、又は、上記官能基を持たない有機基であれば特に限定されないが、水素原子又は炭素数1～50の一価の有機基が好ましく、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～10の一価の有機基がさらに好ましい。具体的には、炭化水素基、エポキシ構造を有する有機基等が挙げられる。

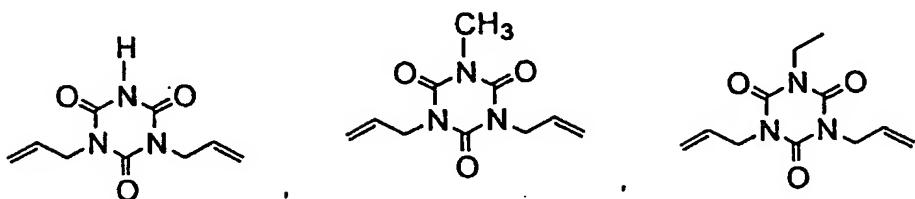
上記一般式（II）で表される化合物としては特に限定されないが、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

20

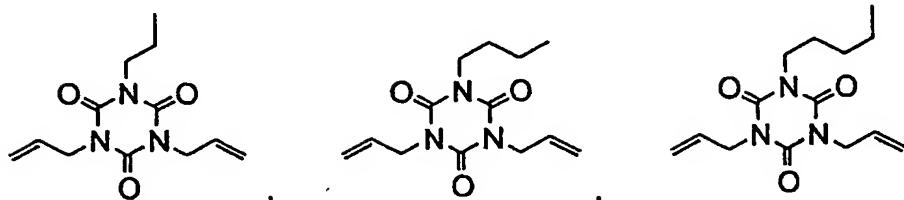
25



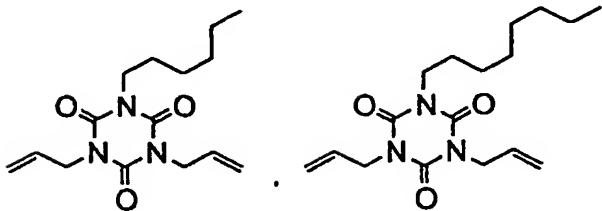
5



10



15



20 上記一般式 (II) で表される化合物としては、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、ジアリルモノエチルイソシアヌレート、ジアリルモノプロピルイソシアヌレート、ジアリルモノフェニルイソシアヌレート、ジアリルモノベンジルイソシアヌレートが好ましい。なかでも、力学特性と接着性が両立可能な点から、ジアリルモノグリシジルイソシアヌ
25 レートが特に好ましい。

力学的特性と接着性のバランスの観点から、一般式 (II) で表される化合物は他の種類の (A) 成分と混合して使用することが好ましく、その場合、(A) 成分の 20 重量%以上を、一般式 (II) で表される化合物が占めることがより好ましい。

接着性向上と耐光性を両立させるためには、(A) 成分は、トリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの混合物が好ましい。混合比は任意に設定出来るが、上記目的達成のためにはトリアリルイソシアヌレート／アリルモノグリシジルイソシアヌレート（モル比）=9／1～1／9が好ましく、8／2～2／8がさらに好ましく、7／3～3／7が特に好ましい。

次に第一の本発明の(B)成分について説明する。

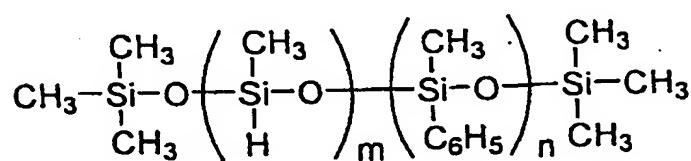
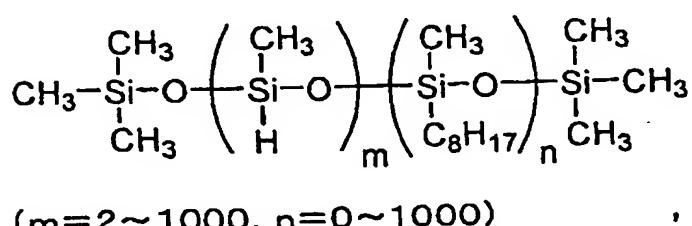
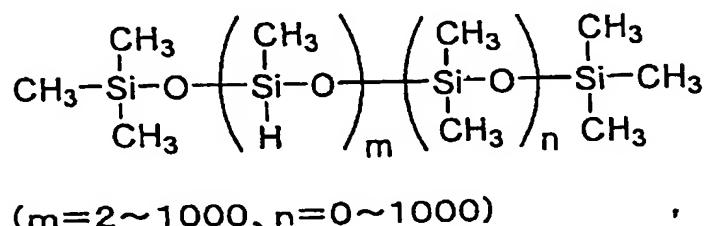
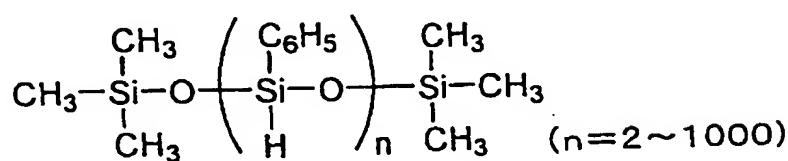
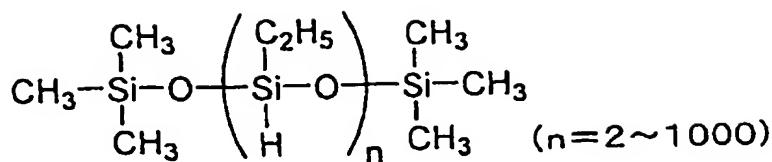
(B) 成分は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物であれば特に限定されない。例えば国際公開WO 96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するもの等が使用できる。

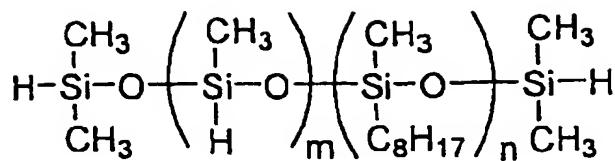
入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状オルガノポリシロキサンが好ましい。具体的には

15

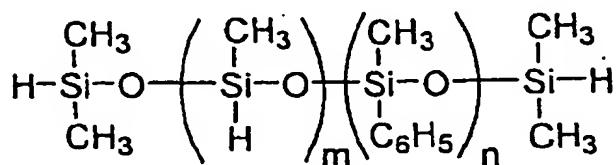
20

25

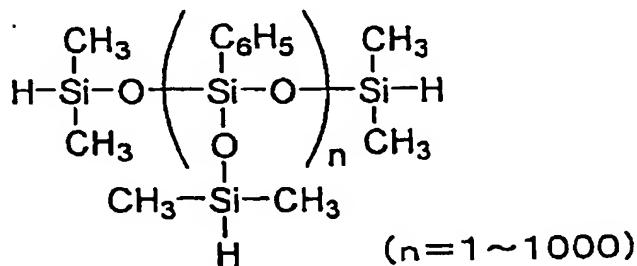




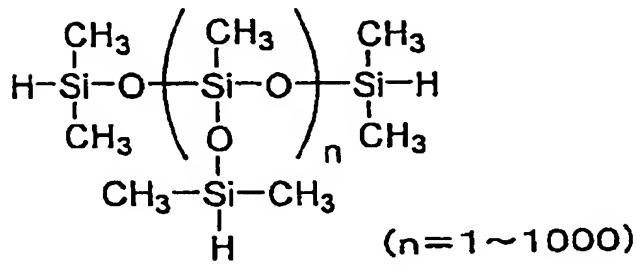
5

 $(m=1 \sim 1000, n=0 \sim 1000)$ 

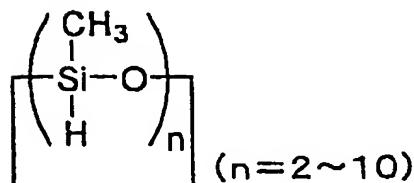
10

 $(m=1 \sim 1000, n=0 \sim 1000)$ 

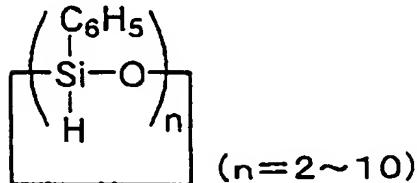
15

 $(n=1 \sim 1000)$ 

20

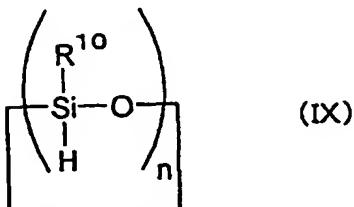
 $(n=1 \sim 1000)$  $(n=2 \sim 10)$

25

 $(n=2 \sim 10)$

が挙げられる。なかでも、(A) 成分との相溶性がよいという観点からは、下記一般式 (IX)

5



(式中、 R^{10} は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状オルガノポリシロキサンがより好ましい。

一般式 (IX) で表される化合物中の置換基 R^{10} は、構成元素としてC、H及びO以外の元素を含まない置換基が好ましく、炭化水素基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

一般式 (IX) で表される化合物としては、入手容易性の観点からは、1, 3, 15 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンであることが好ましい。

(B) 成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、より流動性を発現しやすいという観点から、低分子量のものが好ましく用いられる。この場合、好ましい分子量の下限は50であり、好ましい分子量の上限は100, 000、より好ましくは1, 000、さらに好ましくは700である。

20 (B) 成分は単独で用いてもよいし、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

(A) 成分と良好な相溶性を有するという観点、及び、(B) 成分の揮発性が低くなり、得られる組成物からのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、

(B) 成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個以上含有する有機化合物(α)と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物が好ましい。

((α) 成分)

(α) 成分としては、上記した(A) 成分である、SiH基と反応性を有する

炭素ー炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物(α1)を用いることもできる。(α1)成分を用いると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり力学強度が高い硬化物となりやすい。

また(α)成分としては、SiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物(α2)を用いることもできる。(α2)成分を用いると、得られる硬化物が低弾性となりやすい。

(α2)成分としては、SiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物であれば特に限定されないが、(B)成分が(A)成分と相溶性がよくなるという点においては、有機化合物が好ましく、ポリシロキサンー有機ブロックコポリマーやポリシロキサンー有機グラフトコポリマー等の、シロキサン単位(Si—O—Si)を含む化合物以外のものがより好ましく、構成元素としてC、H、N、O、S及びハロゲン以外の元素を含まない化合物がさらに好ましい。

(α2)成分のSiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

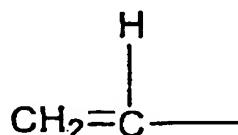
(α2)成分の化合物は、重合体系の化合物と单量体系の化合物に分類できる。重合体系化合物としては特に限定されないが、例えば、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノールーホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物等が挙げられる。

单量体系化合物としては特に限定されないが、例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；鎖状、環状等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物；シリコン系の化合物；これらの混合物等が挙げられる。

(α2)成分のSiH基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(V)



5 (式中 R⁵ は水素原子あるいはメチル基を表す。) で示される基が反応性の点から好適である。上記一般式 (V) で示される基のうち、原料の入手の容易さから、

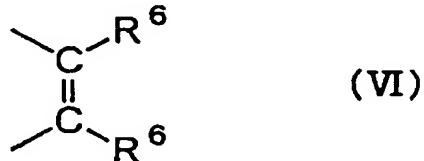


10

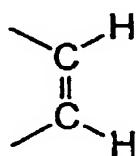
で示される基が特に好みしい。

さらに、(α2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式(VI)で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。

15



(式中R⁶は水素原子あるいはメチル基を表す。2つのR⁶は同じであってもよいし異なっていてもよい。) このうち、原料の入手の容易さからは、下記式で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が好適である。



25

S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(α2)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していてもよい。上記2価以上の置換基としては特に限定されないが、炭素数0~10の置換基が好ましく、(B)成分が(A)成分と相溶性がよくなりやすいという点においては、

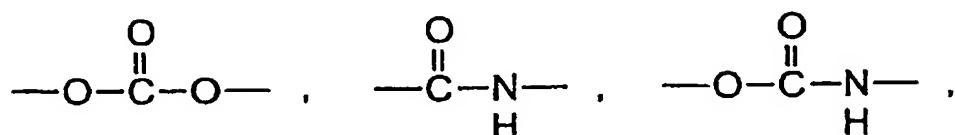
40

構成元素としてC、H、N、O、S及びハロゲン以外の元素を含まない置換基が
より好ましい。上記2価以上の置換基の例としては、

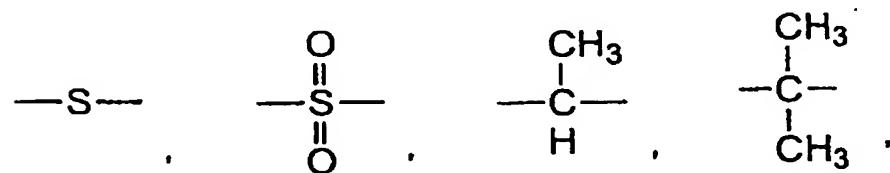
5



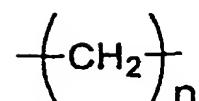
10



15

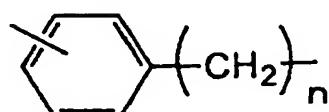


20



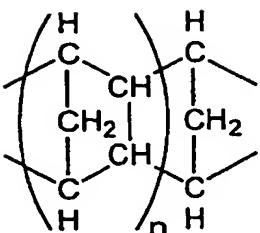
(nは1~10の数を表す。)

25



(nは0~4の数を表す。)

5



(nは0~4の数を表す。)

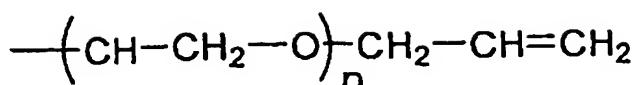
が挙げられる。また、例示した2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

10 (α 2) 成分の骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

15

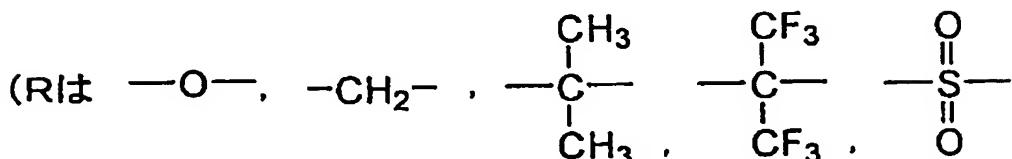
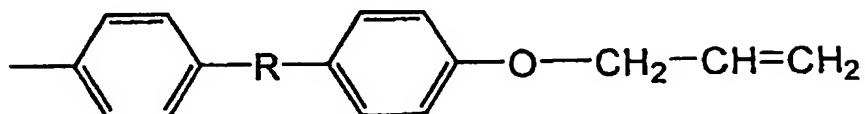
20

25



(nは5≥n≥2を満足する数を表す。)

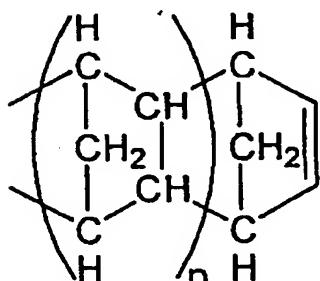
5



10

から選ばれる2価の基を表す。)

15



(nは0~4の数を表す。)

20 が挙げられる。

(α 2) 成分の具体的な例としては、プロパン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-ウンデセン、出光石油化学社製リニアレン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ヘキセン、2, 3, 3-トリメチル-1-ブテン、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンテン等の鎖状脂肪族炭化水素系化合物類、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、ノルボルニレン、エチリデンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、カンフェン、カレン、α-ピネン、β-ピネン等の環状脂肪族炭化水素系化合物類、スチレン、α-メチルスチレン、インデン、アリルベンゼン、4-フェニル-1-ブテン等の芳香

族炭化水素系化合物類、アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、グリセリンモノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、4-ビニル-1,3-ジオキソラン-2-オン等の脂肪族系化合物類、1,2-ジメトキシ-4-アリルベンゼン、o-アリルフェノール等の芳5香族系化合物類、モノアリルジベンジルイソシアヌレート、モノアリルジグリジルイソシアヌレート等の置換イソシアヌレート類、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェニルシラン等のシリコン化合物等が挙げられる。

さらに、(α2)成分として、片末端アリル化ポリエチレンオキサイド、片末端アリル化ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル系樹脂；片末端アリル化10ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂；片末端アリル化ポリブチルアクリレート、片末端アリル化ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；等の片末端にビニル基を有するポリマーあるいはオリゴマー類等も挙げができる。

構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はなく種々のものを用15いることができる。分子量分布も特に制限ないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

(α2)成分のガラス転移温度が存在する場合はこれについても特に限定はなく種々のものが用いられるが、得られる硬化物が強靭となりやすいという点においてはガラス転移温度は100°C以下が好ましく、50°C以下がより好ましく、0°C以下がさらに好ましい。好ましいポリマー又はオリゴマーの例としてはポリブチルアクリレート等が挙げられる。逆に得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、ガラス転移温度は100°C以上が好ましく、120°C以上が25より好ましく、150°C以上がさらに好ましく、170°C以上が最も好ましい。

ガラス転移温度は動的粘弹性測定において $\tan \delta$ が極大を示す温度として求めることができる。

(α2)成分としては、得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、炭化水素化合物であることが好ましい。この場合好ましい炭素数の下限は7

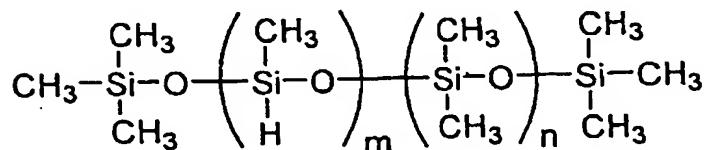
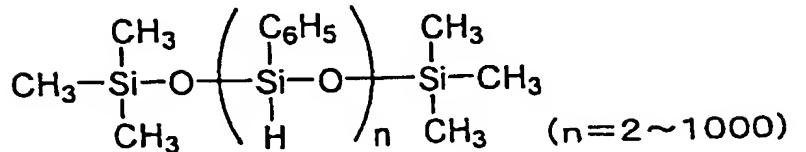
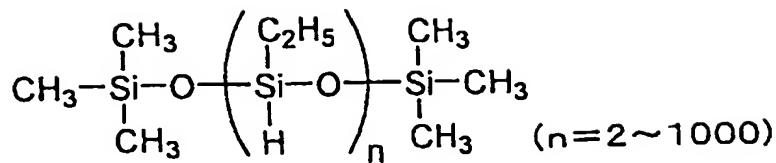
であり、好ましい炭素数の上限は 10 である。

(α 2) 成分は、S i H 基と反応性を有する炭素ー炭素二重結合以外の反応性基を有していてもよい。上記反応性基としては特に限定されないが、例えば、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシリル基等が挙げられる。上記反応性基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、上記反応性基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、上記反応性基を平均して 1 分子中に 1 個以上有していることが好ましい。具体的にはモノアリルジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、アリロキシエチルメタクリレート、アリロキシエチルアクリレート、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

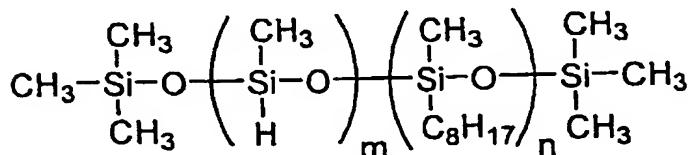
(α) 成分は単独で用いてもよいし、2 種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

15 ((β) 成分)

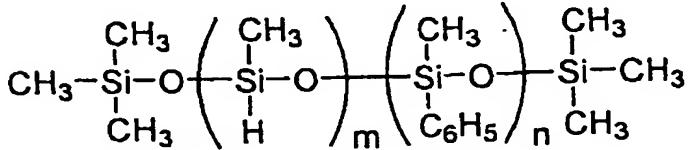
(β) 成分は、1 分子中に少なくとも 2 個の S i H 基を有する鎖状及び／又は環状のポリオルガノシロキサンである。具体的には、



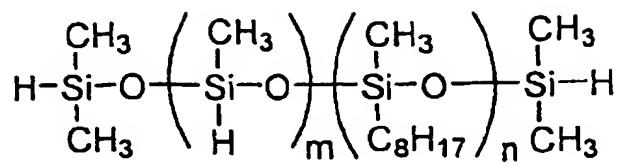
(m=2~1000, n=0~1000)



(m=2~1000, n=0~1000)

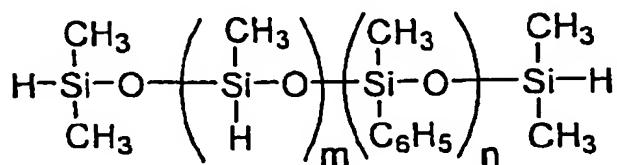


(m=1~1000, n=0~1000)



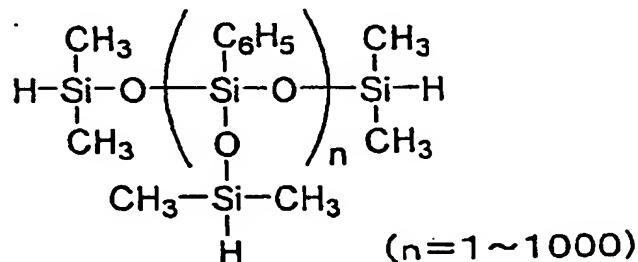
5

(m=1~1000, n=0~1000)

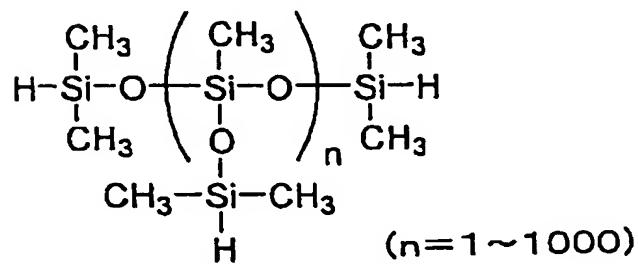


10

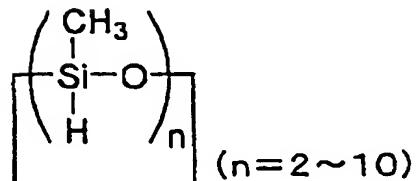
(m=1~1000, n=0~1000)



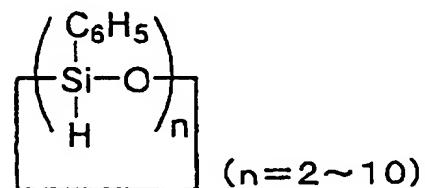
15



20



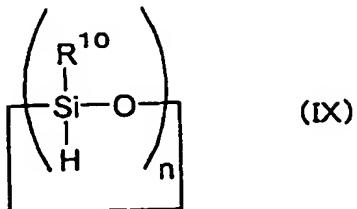
25



が挙げられる。

(α) 成分との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式 (IX)

5



(式中、 R^{10} は炭素数1～6の有機基を表し、 n は3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

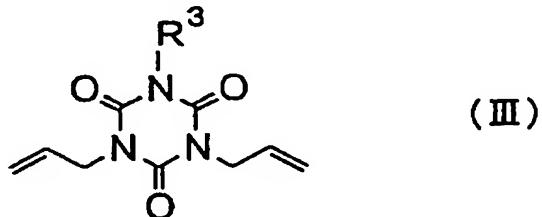
一般式 (IX) で表される化合物中の置換基 R^{10} は、構成元素としてC、H及びO以外の元素を含まない置換基が好ましく、炭化水素基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

一般式 (IX) で表される化合物としては、入手容易性等から、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンが好ましい。

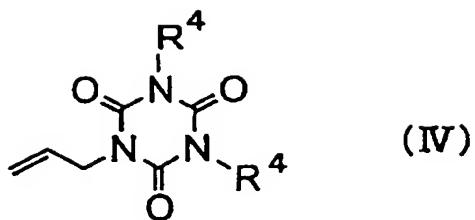
(β) 成分は単独で用いてもよいし、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

(B) 成分としては、力学的特性の向上という観点から、下記一般式 (III)

20



(式中 R^3 は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)と1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び／又は、下記一般式 (IV)



5

(式中R⁴は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なっていてもよい。)と1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物が好ましい。

10 ヒドロシリル化合物反応可能な官能基とは、SiH基と反応性を有する炭素一炭素不飽和結合や、SiH基のことを行う。

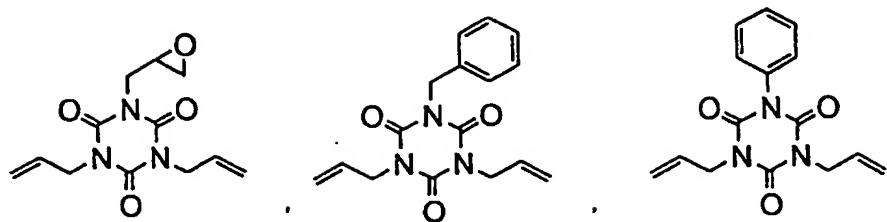
R³及びR⁴は、水素原子、又は、上記官能基を持たない有機基であれば特に限定されないが、水素原子又は炭素数1～50の一価の有機基が好ましく、水素原子又は炭素数1～20の一価の有機基がより好ましく、水素原子又は炭素数1～10の一価の有機基がさらに好ましい。具体的には、炭化水素基、エポキシ構造を有する有機基等が挙げられる。

上記一般式（III）で表される化合物としては特に限定されないが、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

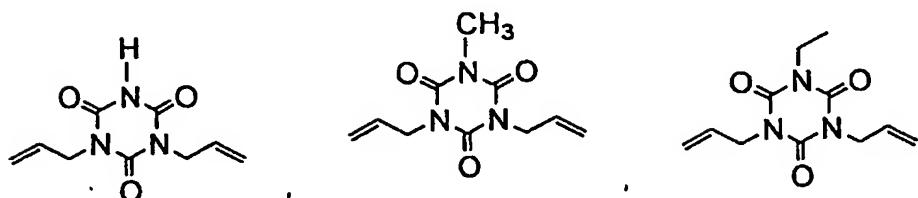
20

25

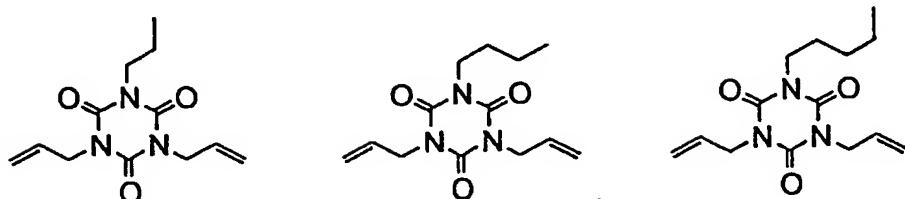
49



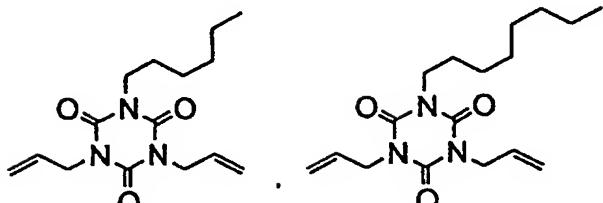
5



10



15

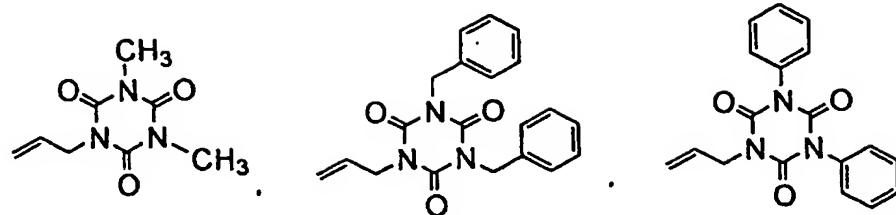


20 このうち、力学特性と接着性が両立可能な点から、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートが特に好ましい。

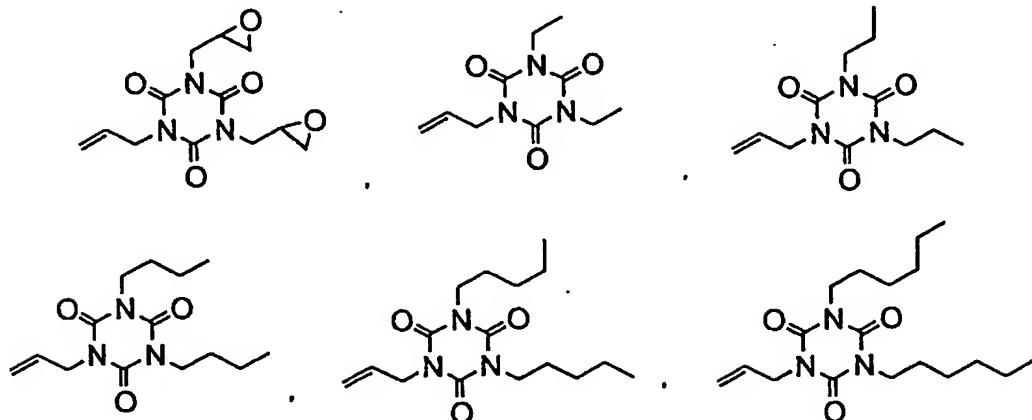
上記一般式（IV）で表される化合物としては特に限定されないが、例えば、下記の化合物等が例示される。

25

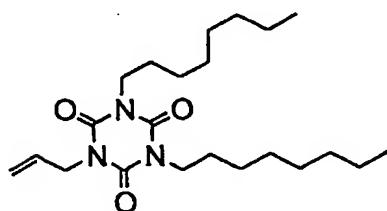
5



10



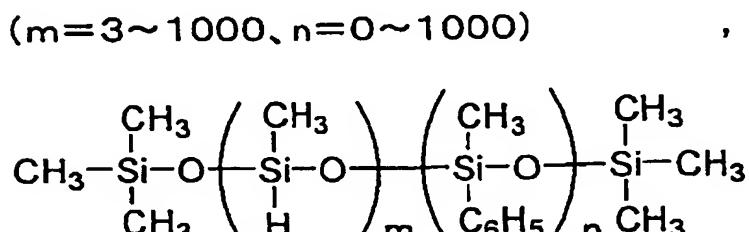
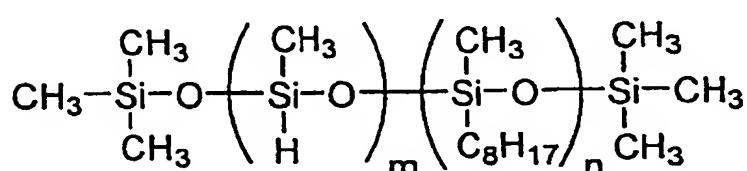
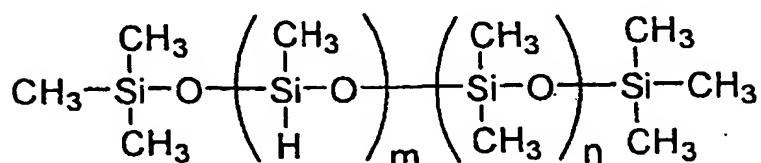
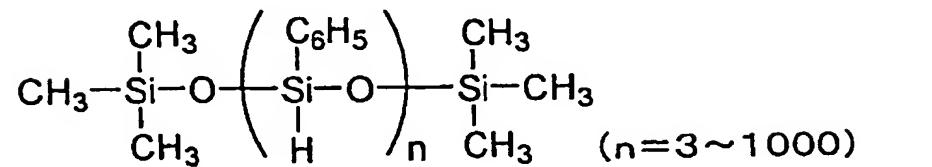
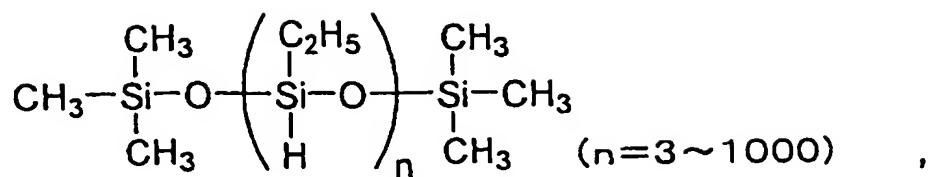
15

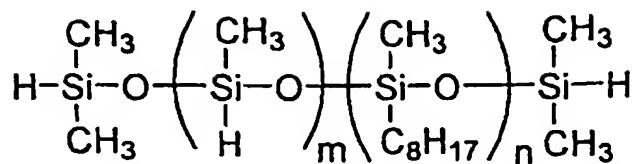


このうち、力学特性と接着性が両立可能な点から、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートが特に好ましい。

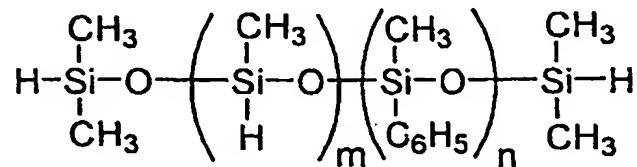
上記一般式 (I I I) で表される化合物とヒドロシリル化反応させる、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物としては、上述したものが挙げられる。

上記一般式 (I V) で表される化合物とヒドロシリル化反応させる、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する化合物としては、鎖状及び／又は環状のポリオルガノシロキサンが好ましく、具体的には、下記に示した構造の化合物が挙げられる。

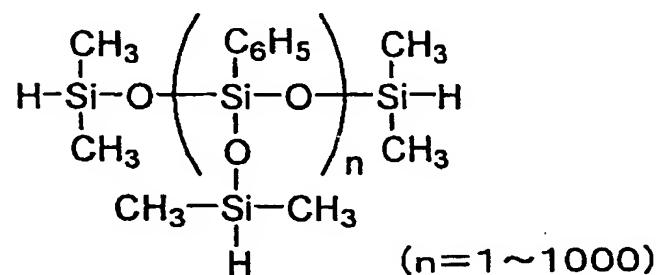




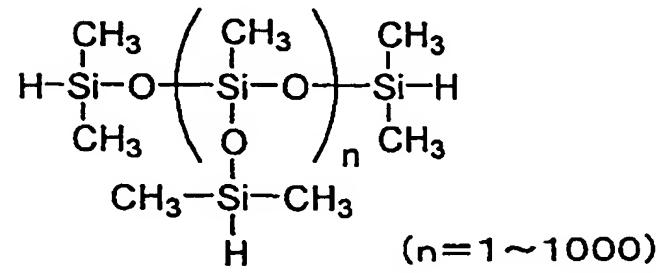
5 (m=1~1000, n=0~1000)



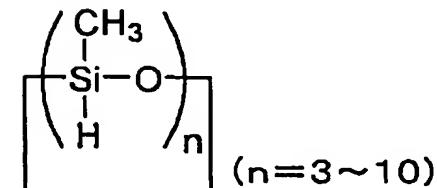
($m=1 \sim 1000$, $n=0 \sim 1000$)



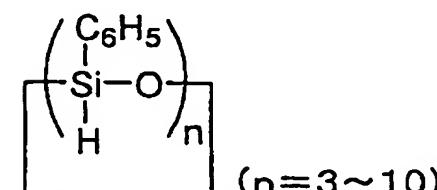
15 H ($n=1 \approx 1000$)



20 [View all posts](#)



(n=3~10)



(n=3~10)

上記一般式（IV）で表される化合物との相溶性が良くなりやすいという観点から、上記一般式（IX）で表される、1分子中に少なくとも3個のS i H基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

(α) 成分と(β) 成分の反応物である(B) 成分の例としては、ビスフェノールAジアリルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビニルシクロヘキセンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジシクロペンタジエンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、アリルグリシジルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、 α -メチルスチレンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、トリアリルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノメチルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノエチルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノプロピルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノフェニルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノベンジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジメチルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジエチルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジプロピルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジベンジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物等を挙げることができる。耐熱性、耐光性の点から、トリアリルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物が好ましい。高

韌性、高透明性の点から、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物が好ましい。高韌性、接着性の点から、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物が好ましい。

((α) 成分と (β) 成分の反応)

(B) 成分として、(α) 成分と (β) 成分をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を用いる場合の、(α) 成分と (β) 成分とのヒドロシリル化反応に関して説明する。

尚、(α) 成分と (β) 成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の (B) 成分を含む複数の化合物の混合物が得られることがあるが、そこから (B) 成分を分離することなく混合物のままで用いて本発明の硬化性組成物を作成することもできる。

(α) 成分と (β) 成分をヒドロシリル化反応させる場合の (α) 成分と (β) 成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる (B) 成分と (A) 成分とのヒドロシリル化による硬化物の強度を考えた場合、(B) 成分の SiH 基が多い方が好ましいため、混合する (α) 成分中の SiH 基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の総数 (X) と、混合する (β) 成分中の SiH 基の総数 (Y) との比が、 $Y/X \geq 2$ であることが好ましく、 $Y/X \geq 3$ であることがより好ましい。また (B) 成分の (A) 成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、 $1.0 \geq Y/X$ であることが好ましく、 $5 \geq Y/X$ であることがより好ましい。

(α) 成分と (β) 成分をヒドロシリル化反応させる場合には適当な触媒を用いてよい。触媒としてはヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体（例えば、Pt (CH₂=CH₂)₂ (PPPh₃)₂、Pt (CH₂=CH₂)₂ Cl₂）、白金-ビニルシロキサン錯体（

例えば、Pt($\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi}$)_n、Pt[(MeViSiO)₄]_m)、白金一ホスフィン錯体(例えば、Pt(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄)、白金一ホスファイト錯体(例えば、Pt[P(OPh)₃]₄、Pt[P(OBu)₃]₄) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、5 Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテト(Karstedt)触媒、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金一炭化水素複合体、ラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒等が挙げられる。更に、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金一オレフィン複合体も本発明において有用である。

白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、RhAl₂O₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂・2H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。

これらの中では、触媒活性の点から、塩化白金酸、白金一オレフィン錯体、白金一ビニルシロキサン錯体等が好ましい。上記触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるため、好ましい添加量の下限は、(β)成分のSiH基1モルに対して10⁻⁸モル、より好ましくは10⁻⁶モルであり、好ましい添加量の上限は(β)成分のSiH基1モルに対して10⁻¹モル、より好ましくは10⁻²モルである。

上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の1,2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、上記触媒1モルに対しての好ましい添加量の下限は10⁻²モル、より好ましくは10⁻¹モルであり、好ましい添加量の上限は10²モル、より好ましくは10モルである。

反応させる場合の（ α ）成分、（ β ）成分及び触媒の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、（ α ）成分に触媒を混合したものを、（ β ）成分に混合する方法が好ましい。（ α ）成分と（ β ）成分の混合物に触媒を混合する方法の場合、反応の制御が困難である。（ β ）成分と触媒を混合したものに（ α ）成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下（ β ）成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

反応温度としては種々設定できるが、好ましい温度範囲の下限は30°C、より好ましくは50°Cであり、好ましい温度範囲の上限は200°C、より好ましくは150°Cである。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

（ α ）成分と（ β ）成分を反応させた後に、溶媒、未反応の（ α ）成分及び又は（ β ）成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる（B）成分が揮発分を有さないため（A）成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるボイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては、例えば、減圧脱揮の他、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリカゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は100°Cであり、より好ましくは60°Cである。高温で

処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

(A) 成分と (B) 成分の混合比率は、必要な強度を失わない限り特に限定されないが、(B) 成分中の SiH 基の数 (Y) の (A) 成分中の炭素-炭素二重結合の数 (X) に対する比が、 $3.0 \geq Y/X \geq 0.5$ であることが好ましく、
5 $2.5 \geq Y/X \geq 0.7$ であることがより好ましく、 $2.0 \geq Y/X \geq 0.8$ あることがさらに好ましく、 $1.8 \leq Y/X \leq 0.9$ であることが特に好ましい。 $3.0 < Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず十分な強度が得られない場合があり、 $Y/X < 0.7$ の場合は、炭素-炭素二重結合が過剰となり着色の原因となり得る。

10

次に第一の本発明の (C) 成分について説明する。

(C) 成分であるヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸と
15 アルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体（例えば、
 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ ）、白金-ビニルシロキサン錯体（例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、
 $Pt[(MeViSiO)_m]$ ）、白金-ホスフィン錯体（例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ）、白金-ホスファイト錯体（例えば、 $Pt[POPh_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ ）（式中、Me はメチル基、Bu は
20 プチル基、Vi はビニル基、Ph はフェニル基を表し、n、m は、整数を示す。）、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテト（Karstedt）触媒、ア
シュビー（Ashby）の米国特許第 3159601 号および 3159662 号
明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ラモロー（Lamoreaux）
25 の米国特許第 3220972 号明細書中に記載された白金アルコラート触媒等が
挙げられる。さらに、モディック（Modic）の米国特許第 3516946 号
明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

白金化合物以外のヒドロシリル化触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)$ 、
 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、

PdCl₂ · 2H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。

これらの中では、触媒活性の点から、塩化白金酸、白金—オレフィン錯体、白金—ビニルシロキサン錯体等が好ましい。上記ヒドロシリル化触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

5 ヒドロシリル化触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的低く抑えるため、好ましい添加量の下限は、(B) 成分の SiH 基 1 モルに対して 10⁻⁸ モル、より好ましくは 10⁻⁶ モルであり、好ましい添加量の上限は (B) 成分の SiH 基 1 モルに対して 10⁻¹ モル、より好ましくは 10⁻² モルである。

10

次に第一の本発明の (D) 成分について説明する。

(D) 成分はシランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物である。上記シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性ケイ素基を各々少なくとも 1 個有する化合物であれば特に限定されない。

15 有機基と反応性のある官能基としては特に限定されないが、取扱い性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも 1 個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性ケイ素基としては特に限定されないが、取扱い性の点から、アルコキシシリル基が好ましく、反応性の点から、メトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

20 好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシラン類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルト

リメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

シランカップリング剤の添加量としては特に限定されず、種々設定できるが、

[(A) 成分 + (B) 成分] 100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.

5 1重量部、より好ましくは0.5重量部であり、好ましい添加量の上限は5.0重量部、より好ましくは2.5重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れにくく、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

エポキシ基含有化合物としては特に限定されないが、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エ

10 ポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2' -ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-5, 5-スピロー(3, 4-エポキシシクロヘキサン)

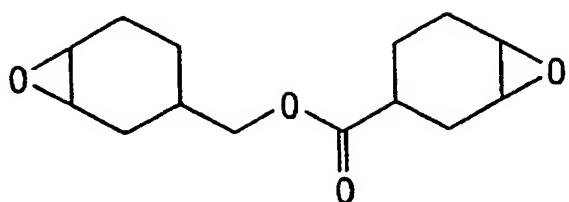
15 -1, 3-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、

1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂を、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素

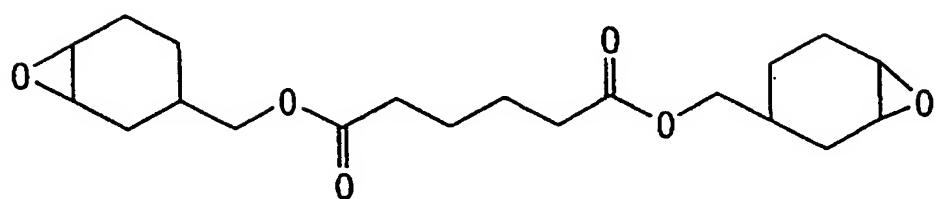
20 化メチルナジック酸無水物等の脂肪族酸無水物で硬化させるもの；ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ビスフェノールF型エポキシ樹脂；テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテル等の臭素化エポキシ樹脂；ノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；芳香族カルボン酸とエピクロルヒドリンとの反応物、芳香族カルボン酸の水素添加物とエピクロルヒドリンとの反応物等のグ

25 リシジルエステル型エポキシ樹脂；N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジル-0-トルイジン等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ウレタン変性エポキシ樹脂；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、

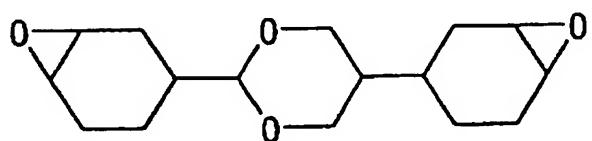
60



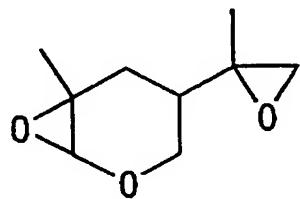
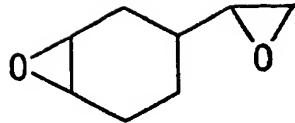
5



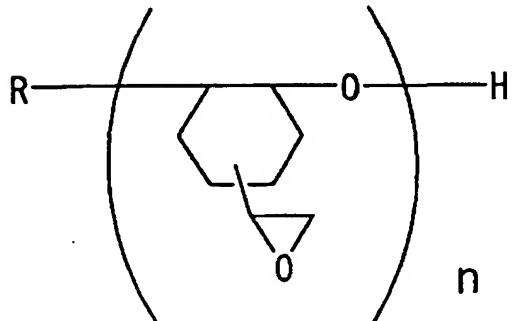
10



15



20



Rはアルキル基又はトリメチロール
プロパン残基
nは1~20の整数

25

等の脂環式系エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート；ポリアルキレン
グリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等の多価

アルコールのグリシジルエーテル類；ヒダントイン型エポキシ樹脂；石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等が挙げられる。エポキシ化合物又は必要により硬化剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

5 エポキシ基含有化合物の添加量としては特に限定されず、種々設定できるが、
〔(A) 成分 + (B) 成分〕100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは0.5重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れにくく、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

10 シランカップリング剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。エポキシ基含有化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、シランカップリング剤とエポキシ基含有化合物を併用してもよい。

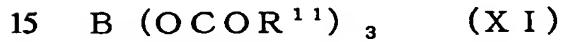
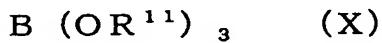
15 次に第一の本発明の(E)成分について説明する。
(E)成分であるシラノール縮合触媒としては、加水分解性ケイ素基の縮合反応の触媒活性があるものであれば特に限定されないが、なかでも、接着性の向上及び／又は安定化が可能な点から、有機アルミニウム化合物、ほう酸エステル、チタン系化合物が好ましい。硬化時及び高温下での着色性が低い点から、有機アルミニウム化合物、ほう酸エステルがより好ましく、ほう酸エステルが特に好ましい。

20 シラノール縮合触媒の使用量としては特に限定されず、種々設定できるが、(D)成分100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れにくく、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

上記有機アルミニウム化合物としては特に限定されないが、例えば、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリノルマルプロポキシアルミニウム、sec-アブトキシアルミニウムジイ

ソプロポキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド等のアルミニウムアルコラート化合物；ナフテン酸、ステアリン酸、オクチル酸、安息香酸等の有機酸のアルミニウム塩；アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミキレートM（川研ファインケミカル製、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド）等のアルミニウムキレート化合物等が挙げられる。反応性、基材との接着性・密着性の観点から、アルミニウムキレート化合物及びアルミニウムアルコラート化合物が好ましく、ヒドロシリル化硬化反応との相性から、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）がより好ましい。

上記ほう酸エステルとしては特に限定されないが、下記一般式（X）又は（XI）で示される化合物が好ましい。



（式中R¹¹は炭素数1～48の有機基（好ましくは、構成元素としてC、H及びO以外の元素を含まない基、より好ましくは、炭化水素基）を表し、複数のR¹¹は同一であってもよいし異なっていてもよい。）

ほう酸エステルの具体例として、ほう酸トリー-2-エチルヘキシル、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリフェニル、トリメチレンボレート、トリス（トリメチルシリル）ボレート、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリ-sec-ブチル、ほう酸トリ-tert-ブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリアリル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリメチル、ほう素メトキシエトキサイド等が挙げられる。

入手性の点から、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリノルマルブチルが好ましく、ほう酸トリメチルがさらに好ましい。

硬化時の揮発性を抑制出来る点から、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリフェニル、トリメチレンボレート、トリス（トリメチルシリル）ボレート、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリ-sec-

c-ブチル、ほう酸トリ-tert-ブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリアリル、ほう素メトキシエトキサイドが好ましく、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリ-tert-ブチル、ほう酸トリフェニル、ほう酸トリノルマルブチルがさらに好ましい。

5 振発性の抑制、作業性の点から、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピルが好ましく、ほう酸トリノルマルブチルがさらに好ましい。

高温下での着色性が低い点から、ほう酸トリエチルが好ましく、ほう酸トリメチルがさらに好ましい。

10 上記チタン系化合物としては特に限定されないが、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類；チタンテトラアセチルアセトナート等のチタンキレート類；オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有する一般的なチタネートカップリング剤等が挙げられる。

(E) 成分は単独でも用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

15

次に第一の本発明における任意成分について説明する。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、シラノール源化合物；カルボン酸類及び／又は酸無水物類；硬化遮延剤；熱硬化性樹脂；熱可塑性樹脂；充填剤；老化防止剤；ラジカル禁止剤；紫外線吸収剤；接着性改良剤等を含有してもよい。

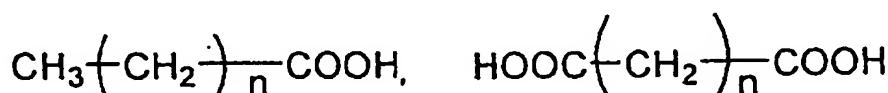
20 本発明の硬化性組成物にシラノール源化合物を配合して、接着性改良効果をさらに高め、接着性のより一層の向上及び／又は安定化を図ることができる。上記シラノール源化合物としては特に限定されないが、例えば、トリフェニルシラノール、ジフェニルジヒドロキシシラン等のシラノール化合物、ジフェニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシラン類等を挙げることができる。

25 シラノール源化合物を用いる場合の使用量は特に限定されず、種々設定できるが、(D) 成分100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れにくく、添加

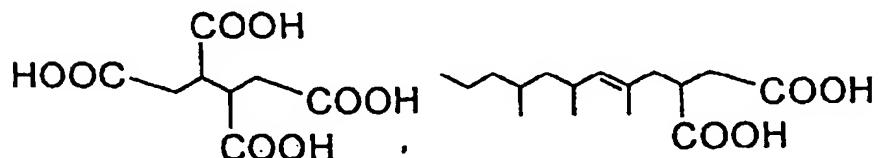
量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

上記シラノール源化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

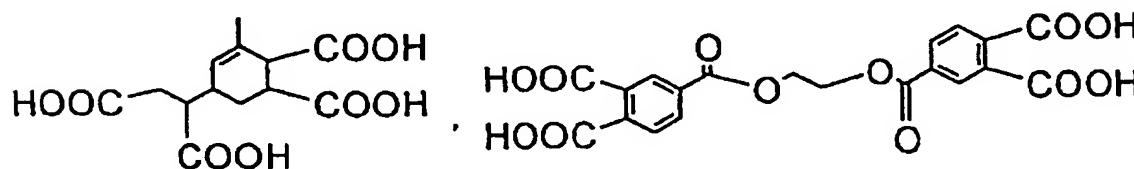
本発明の硬化性組成物にカルボン酸類及び／又は酸無水物類を配合して、(D)成分による効果を高め、接着性のより一層の向上及び／又は安定化を図ること 5 ができる。上記カルボン酸類及び酸無水物類としては特に限定されないが、例え ば、



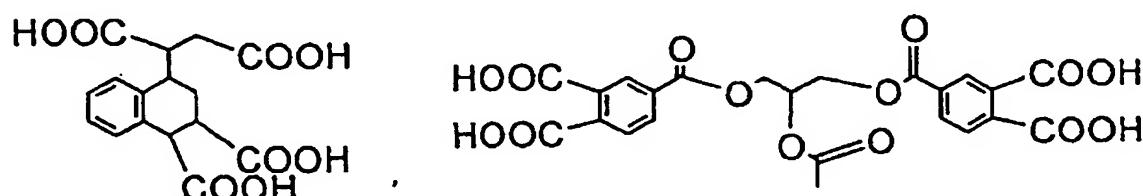
10



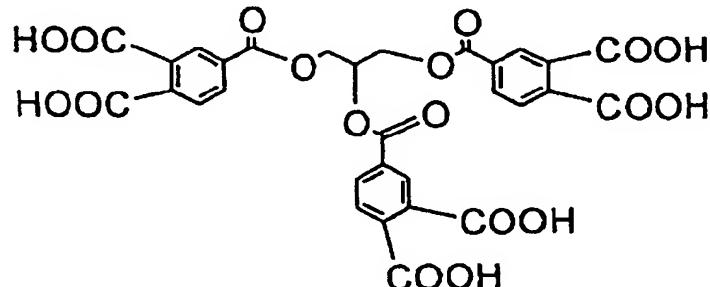
15



20

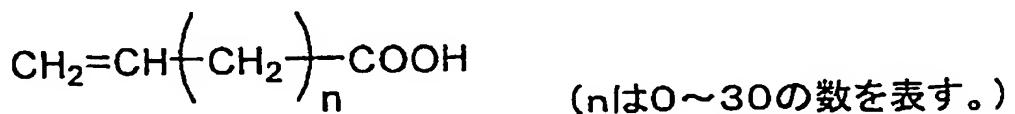


25



2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ノルボルネンジカルボン酸、水素化メチルナジック酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、桂皮酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、これらの単独あるいは複合酸無水物等が挙げられる。

上記カルボン酸類及び酸無水物類のうち、ヒドロシリル化反応性を有し硬化物からの染み出しの可能性が少なく、得られる硬化物の物性を損ない難いという点においては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を含有するものが好ましい。好ましいカルボン酸類及び酸無水物類としては、例えば、



15

テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、それらの単独あるいは複合酸無水物等が挙げられる。

上記カルボン酸類及び／又は酸無水物類を用いる場合の使用量は特に限定されず、種々設定できるが、(D)成分100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは10重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れにくく、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

上記カルボン酸類及び／又は酸無水物類は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の硬化性組成物には、保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を配合することができる。硬化遅延剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、硫黄含有化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられる。

脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチン、2-ヒドロキシ-2-フェニル-3-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のプロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、ジメチルマレエート等のマレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、

5 トリフェニルホスフィン等のトリオルガノホスフィン類、ジオルガノホスフィン類、オルガノホスホン類、トリオルガノホスファイト類等が例示される。硫黄含有化合物としては、単体硫黄、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1～3級アルキルアミン類、アリ10 ールアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸t-ブチル等が例示される。

上記硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、
15 ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレエート、2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノールが好ましい。

上記硬化遅延剤の添加量は特に限定されず、種々設定できるが、ヒドロシリル化触媒1molに対する好ましい添加量の下限は10⁻¹モル、より好ましくは1モルであり、好ましい添加量の上限は10³モル、より好ましくは50モルで
20 ある。

また、これらの硬化遅延剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。
本発明の硬化性組成物には、特性を改質する等の目的で、熱硬化性樹脂を配合してもよい。上記熱硬化性樹脂としては特に限定されないが、例えば、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂等が挙げられる。

上記熱硬化性樹脂の添加量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量が少ないと、接着性等目的とする効果が得られにくいし、添加量が多いと

脆くなりやすい。

上記熱硬化性樹脂は単独で用いてもよい、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

上記熱硬化性樹脂を本発明の硬化性組成物に配合する場合には、熱硬化性樹脂の樹脂原料及び／又は硬化させたものを、(A)成分及び／又は(B)成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、(A)成分及び／又は(B)成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱硬化性樹脂を(A)成分及び／又は(B)成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態及び／又は混合状態としてもよい。

熱硬化性樹脂を分散させる場合、その平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、单一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

本発明の硬化性組成物には、特性を改質する等の目的で、熱可塑性樹脂を配合してもよい。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えば、メチルメタクリレートの単独重合体、メチルメタクリレートと他のモノマーとのランダム、ブロック又はグラフト共重合体等のポリメチルメタクリレート系樹脂（例えば日立化成社製オプトレツツ等）、ブチルアクリレートの単独重合体、ブチルアクリレートと他のモノマーとのランダム、ブロック又はグラフト共重合体等のポリブチルアクリレート系樹脂等に代表されるアクリル系樹脂；ビスフェノールA、3,3',5-トリメチルシクロヘキシリデンビスフェノール等をモノマー構造として含有するポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート系樹脂（例えば帝人社製APEC等）；ノルボルネン誘導体、ビニルモノマー等を単独あるいは共重合した樹脂、ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合させた樹脂、その水素添加物等のシクロオレフィン系樹脂（例えば、三井化学社製APEL、日本ゼオン社製Z

EONOR、ZEONEX、JSR社製ARTON等) ; エチレンとマレイミドの共重合体等のオレフィン-マレイミド系樹脂(例えば東ソー社製T I - P A S等) ; ビスフェノールA、ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン等のビスフェノール類又はジエチレングリコール等のジオール類と、テレフタル酸、イソフタル酸等のフタル酸類又は脂肪族ジカルボン酸類を重縮合させたポリエステル等のポリエステル系樹脂(例えば鐘紡社製O-P E T等) ; ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等；天然ゴム、E P D M等のゴム状樹脂等が挙げられる。

上記熱可塑性樹脂は、分子中にS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合及び／又はS i H基を有していてもよい。得られる硬化物がより強靭となりやすいという点においては、分子中にS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合及び／又はS i H基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

上記熱可塑性樹脂はその他の架橋性基を有していてもよい。上記架橋性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、架橋性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

上記熱可塑性樹脂の分子量としては特に限定はないが、(A)成分や(B)成分との相溶性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量が10,000以下であることが好ましく、5,000以下であることがより好ましい。逆に、得られる硬化物が強靭となりやすいという点においては、数平均分子量が10,000以上であることが好ましく、100,000以上であることがより好ましい。分子量分布についても特に限定はないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

上記熱可塑性樹脂の配合量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限

は硬化性組成物全体の 5 重量%、より好ましくは 10 重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の 50 重量%、より好ましくは 30 重量%である。添加量が少ないと、得られる硬化物が脆くなりやすいし、多いと、耐熱性（高温での弾性率）が低くなりやすい。

5 熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、複数のものを併用してもよい。

上記熱可塑性樹脂を本発明の硬化性組成物に配合する場合には、(A) 成分及び／又は (B) 成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、(A) 成分及び／又は (B) 成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱可塑性樹脂を (A) 成分及び／又は (B) 成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態及び／又は混合状態としてもよい。

熱可塑性樹脂を分散させる場合、その平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は 10 nm であり、好ましい平均粒子径の上限は 10 μm である。粒子系の分布はあってもよく、单一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が 10 % 以下であることが好ましい。

本発明の硬化性組成物には充填材を配合してもよい。

20 上記充填材としては特に限定されないが、例えば、石英、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等のシリカ系充填材、窒化ケイ素、銀粉、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、無機バルーン等の無機充填材；エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として一般に使用及び／又は提案されている充填材等を挙げることができる。

充填材としては、封止する半導体や電子材料へダメージを与え難いという観点からは、低放射線性のものが好ましい。

充填材は適宜表面処理したものであってもよい。表面処理としては特に限定さ

れないが、例えば、アルキル化処理、トリメチルシリル化処理、シリコーン処理、カップリング剤による処理等が挙げられる。

上記カップリング剤の例としては、シランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性ケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては特に限定されないが、取扱い性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性ケイ素基としては特に限定されないが、取扱い性の点から、アルコキシシリル基が好ましく、反応性の点から、メトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基を有するアルコキシラン類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

本発明の硬化性組成物に充填材を配合する方法としては、本発明の組成物に充填剤を混合する方法以外に、例えば、アルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマーあるいはオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で充填材を生成させる方法も挙げることができる。

上記充填材のうち、硬化反応を阻害し難く、線膨張係数の低減化効果が大きい

という観点からは、シリカ系充填材が好ましい。

上記充填材の平均粒径としては、モールド部材の狭い隙間への浸透性が良好となりやすいという点においては、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。充填材中の粒径が $50 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合としては、モールド部材の狭い隙間への浸透性が良好となりやすいという点においては、1重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。充填材の平均粒子径及び充填材中の粒径が $50 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、レーザー法マイクロトラック粒度分析計を用いて測定することができる。

上記充填材の粒径分布については、エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として使用及び／又は提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、 $24 \mu\text{m}$ 以上の粒子が15重量%以上かつ $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子が3重量%以上となるようにしてもよい。

上記充填材の比表面積についても、エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として使用及び／又は提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下等、任意に設定できる。比表面積はBET法モノソープ比表面積測定装置によって測定できる。

上記充填材のガラス化率についても、エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として使用及び／又は提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、97%以上等、任意に設定できる。

上記充填材の形状としては、モールド部材の粘度が低くなりやすい観点からは、球状の充填材であることが好ましい。

上記充填材は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

上記充填材の添加量は特に限定されないが、線膨張係数の低減化効果が高く、かつ組成物の流動性が良好であるという観点から、好ましい添加量の下限は全組成物中の30重量%、より好ましくは50重量%であり、好ましい添加量の上限は全組成物中の80重量%、より好ましくは70重量%である。

上記充填材の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、組成物の中間原料の貯蔵安定性が良好になりやすいという点においては、(A)成分に(C)成分および充填材を混合したものに(B)成分を混合する方法が好ましい。

(B) 成分に (C) 成分及び／又は充填材を混合したものに (A) 成分を混合する方法をとる場合は、(C) 成分の存在下及び／又は非存在下において (B) 成分が環境中の水分及び／又は充填材と反応性を有するため、貯蔵中等に変質することもある。

5 本発明の硬化性組成物には老化防止剤を配合してもよい。老化防止剤としては特に限定されず、一般に用いられている老化防止剤、例えばクエン酸、リン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。硫黄系老化防止剤としては特に限定されないが、例えば、メルカプタン類、メルカプタンの塩類；スルフィドカルボン酸エステル類、ヒンダードフェノール系スルフィド類等のスルフィド類；ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトル類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。上記老化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10 本発明の硬化性組成物にはラジカル禁止剤を配合してもよい。ラジカル禁止剤としては特に限定されないが、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-3-メチルフェノール (BHT)、2, 2'-メチレンービス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス (メチレン-3 (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤；フェニル- β -ナフチルアミン、 α -ナフチルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。上記ラジカル禁止剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

15 本発明の硬化性組成物には紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収剤としては特に限定されないが、例えば、2 (2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン) セバケート等が挙げられる。上記紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20 本発明の硬化性組成物には、接着性改良剤を配合してもよい。接着性改良剤としては特に限定されないが、例えば、一般に用いられている接着剤、カッププリン

グ剤、フェノール樹脂、クマロン-インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン-フェノール樹脂、 α -メチルスチレン-ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

(蛍光体)

5 本発明の硬化性組成物には、蛍光体を配合しても良い。これにより、発光素子から放出される光を吸収し、波長変換を行い、発光素子の色調と異なる色調を有する発光ダイオードを提供することができるからである。

10 発光ダイオードに使用される蛍光体は、主に、青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体、赤色に発光する蛍光体の少なくともいずれか1以上の蛍光体を使用することができる。これらの蛍光体は、本発明に係る硬化性組成物中に投入し、ほぼ均一になるまで混合する。この混合物を、発光素子の周辺部に載置する。この蛍光体は、発光素子から放出される光を吸収し、波長変換を行い、発光素子の光と異なる波長の光を放出する。これにより、発光素子から放出される光の一部と、蛍光体から放出される光の一部と、が混合して、

15 白色を含む多色系の発光ダイオードを作製することができる。

上述のような青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体、赤色に発光する蛍光体には、種々の蛍光体がある。

20 緑色に発光する蛍光体として、例えば、SrAl₂O₄:Eu、Y₂SiO₅:Ce、Tb、MgAl₁₁O₁₉:Ce、Tb、Sr₇Al₁₂O₂₅:Eu、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上)Ga₂S₄:Euなどがある。

25 青色に発光する蛍光体として、例えば、Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu、(SrCaBa)₅(PO₄)₃Cl:Eu、(BaCa)₅(PO₄)₃Cl:Eu、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上)B₂B₅O₉Cl:Eu、Mn、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上)(PO₄)₆Cl₂:Eu、Mnなどがある。

緑色から黄色に発光する蛍光体として、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット酸化物蛍光体、及び、少なくと

もセリウムで賦活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体などがある（いわゆるYAG系蛍光体）。具体的には、 $L_{n_3}M_5O_{12}:R$ (L_n は、Y、Gd、Laから選ばれる少なくとも1以上である。Mは、Al、Caの少なくともいずれか一方を含む。Rは、ランタノイド系である。)、 $(Y_{1-x}G_{a_x})_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}:R$ (Rは、Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Hoから選ばれる少なくとも1以上である。 $0 < R < 0.5$ である。)を使用することができる。

赤色に発光する蛍光体として、例えば、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $La_2O_2S:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $Gd_2O_2S:Eu$ などがある。

但し、緑色、青色、黄色、赤色等に発光する蛍光体は、上記の蛍光体に限定されず、種々の蛍光体を使用することができる。

本発明の組成物には、以上の成分以外に、着色剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、イオントラップ剤、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、反応性希釈剤、酸化防止剤、熱安定化剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、熱伝導性付与剤、物性調整剤等を、本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

本発明の硬化性組成物は溶剤に溶解して用いることも可能である。使用できる溶剤としては特に限定されないが、例えば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒等が挙げられる。なかでも、トルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。

溶媒の使用量は特に限定されず、適宜設定できるが、硬化性組成物1gに対しての好ましい使用量の下限は0.1mLであり、好ましい使用量の上限は10mLである。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果が得られに

くく、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

上記溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。

5 本発明の硬化性組成物には、種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を配合してもよい。上記添加剤としては特に限定されないが、例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体；特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤；光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、石英ガラス等の酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、メラミン樹脂、C TUグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等の無機あるいは有機拡散材；ガラス、アルミノシリケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ボロン等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

10

発光ダイオード特性改善のための添加剤は均一に含有させてもよいし、含有量に傾斜を付けて含有させてもよい。上記添加剤含有樹脂部は、発光面前面のモールド部材用の樹脂を型に流した後、引き続いて、上記添加剤を含有させた樹脂を流し発光面後方のモールド部材として形成させることができる。また、モールド部材形成後、リード端子を表裏両面からテープを張り付けることによって覆い、この状態でリードフレーム全体を上記添加剤含有樹脂を溜めたタンク内に発光ダイオードのモールド部材の下半分を浸漬した後、引き上げて乾燥させ上記添加剤含有樹脂部を形成させてもよい。

15

第一の本発明の硬化性組成物は、各成分をあらかじめ混合し、組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させて硬化物とすることができる。

20 混合の方法としては、各種方法をとることができると、(A)成分、(C)成分及び(E)成分を混合したものと、(B)成分及び(D)成分を混合したものとを混合する方法が好ましい。(A)成分と(B)成分との混合物に(C)成分を混合する方法では反応の制御が困難である。(B)成分と(C)成分及び／又は(E)成分を混合したものは、(C)成分及び／又は(E)成分の存在下で(

25

B) 成分と水分との反応が促進されることから、貯蔵中などに変質することもあり好ましくない。

組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)、(D)、(E) 各成分それぞれの必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形などの処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方¹⁰法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

反応温度としては特に限定されず、種々設定できるが、好ましい温度の下限は30°Cであり、より好ましくは100°Cであり、さらに好ましくは150°Cである。好ましい温度の上限は300°Cであり、より好ましくは250°Cであり、さらには好ましくは200°Cである。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてよい。

反応時間も種々設定できる。

反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。

硬化させて得られる光学用材料の形状も用途に応じて種々とりうるので特に限定されないが、例えば、フィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状などの形状とすることができます。

成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができ。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法などの成形方法を適用することができる。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、

成形型との離型性を向上させるため、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

5 成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもできる。

本発明の硬化性組成物は種々の光学材料に適用可能である。本発明における光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中に通過させる用途に用いる材料一般を示す。特に限定されないが、例えば、カラー フィルター保護膜、TFT 平坦化膜、基板材料等の液晶表示装置に用いられる材料；モールド部材、ダイボンド剤等の発光ダイオード（LED）に用いられる材料が挙げられる。なお本明細書におけるモールド部材は、モールド剤、又は、封止剤のことも含む概念である。

液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルム、カラーフィルター等；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

20 LED 表示装置に使用される LED 素子のモールド部材、LED のモールド部材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

25 カラー PDP (プラズマディスプレイ) の反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料等；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。プラズマアドレス液晶 (PALC) ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、偏光子保護フィルム；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。有機EL (エレクトロルミネッセンス) ディスプレイにおける前面

ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。フィールドエミッショングディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

光記録分野では、VD（ビデオディスク）、CD／CD-ROM、CD-R／RW、DVD-R／DVD-RAM、MO／MD、PD（相変化ディスク）、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダープリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダー；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。プロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。光センシング機器のレンズ用材料、各種フィルム；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。光受動部品、光回路部品では、レンズ、導波路；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。光電子集積回路（O E I C）周辺の基板材料、ファイバー材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

光ファイバーフィルム分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイド等、工業用途のセンサー類、表示・標識類等、通信インフラ用及び家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバー；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド

部材、接着剤等も挙げられる。

半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィー用のレジスト材料も挙げられる。

自動車・輸送機分野では、自動車用ヘッドライト・テールランプ・室内ランプ等のランプ材料、ランプリフレクタ、ランプレンズ、外装板・インテリアパネル等の各種内外装品、ガラス代替品；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。鉄道車両用の外装部品、ガラス代替品；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。航空機の外装部品、ガラス代替品；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

建築分野では、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

農業用では、ハウス被覆用フィルムも挙げられる。

次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフラクティブ素子、光一光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子のモールド部材；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

<第二の本発明>

第二の本発明の硬化性組成物は、(A) 成分として、上記一般式(I I)で表される化合物を含有する。第二の本発明の硬化性組成物において、(A) 成分は、上記一般式(I I)で表される化合物のみからなるものであってもよいし、上記一般式(I I)で表される化合物以外に、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物を含有してもよい。上記有機化合物は、第一の本発明の(A) 成分と同様である。

第二の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ(B) 成分及び(C) 成分を含有する。第二の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ(D) 成分を含有してもよいし、含有しなくてもよい。第二の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ(E) 成分を含有してもよいし、含有しなくてもよい。第二の

本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ任意成分を含有してもよいし、含有しなくてもよい。

第二の本発明の硬化性組成物は、各成分をあらかじめ混合し、組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合と SiH 基の一部または全部を反応させることによって硬化させて硬化物とすることができる。
5

混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(A) 成分及び(C) 成分を混合したものと、(B) 成分を混合する方法が好ましい。(A) 成分と(B) 成分との混合物に(C) 成分を混合する方法だと反応の制御が困難である。

(B) 成分と(C) 成分を混合したものは、(B) 成分と水分との反応が促進されることから、貯蔵中などに変質することもあり好ましくない。
10

第二の本発明の硬化性組成物に関する硬化方法及び成形方法は第一の本発明の場合と同様である。

第二の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明の硬化性組成物と同じ用途に用いることができる。
15

<第三の本発明>

第三の本発明の硬化性組成物は、(B) 成分として、上記一般式(I II)で表される化合物と1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び/又は、上記一般式(I V)で表される化合物と1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を含有する。第三の本発明の硬化性組成物において、(B) 成分は、上記化合物のみからなるものであってもよいし、上記化合物以外に、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物を含有してもよい。上記1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物は、第一の本発明の(B) 成分と同様である。
20
25

第三の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ(A) 成分及び(C) 成分を含有する。第三の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ(D) 成分を含有してもよいし、含有しなくてもよい。第三の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ(E) 成分を含有してもよいし、含有しなくてもよい。第三の

本発明の硬化性組成物は、第一の本発明と同じ任意成分を含有してもよいし、含有しなくてもよい。

第三の本発明の硬化性組成物に関する混合方法は、第二の本発明の場合と同様である。第三の本発明の硬化性組成物に関する硬化方法及び成形方法は第一の本
5 発明の場合と同様である。

第三の本発明の硬化性組成物は、第一の本発明の硬化性組成物と同じ用途に用いることができる

<第四の本発明>

10 第四の本発明は、第一、第二及び第三の本発明の硬化性組成物により封止された発光ダイオードである。具体的な態様としては、発光素子と、該発光素子が配される外部電極が上面に形成された基板と、該基板上に接して設けられるモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、前記基板と前記モールド部材との接
15 触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接觸面は50%～90%であると共に、前記モールド部材が、第一の本発明の硬化性組成物である発光ダイオードである。

別の態様としては、発光素子と、該発光素子が配される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、前記開口部を封止するモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、前記パッケージは、前記開口部底面において外部電極
20 の一端部が露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、前記開口部底面の面積を100%とした場合において、前記開口部底面にて露出される外部電極の占有面積は50～90%であると共に、前記モールド部材が、第一の本発明の硬化性組成物である発光ダイオードである。

本発明の発光ダイオードは上記したような組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができる。
25

上記発光素子としては特に限定されず、発光ダイオードに用いられ得る発光素子を用いることができる。例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法といった各種方法によって、必要に応じてGaN、AlN等のバッファー層を設けた基板上に半導体材料を積層して作成したもの等が挙げられる。

上記基板としては特に限定されないが、例えば、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN単結晶等が挙げられる。これらのうち、結晶性の良好なGaNを容易に形成でき、工業的利用価値が高いという観点からは、サファイアが好ましい。

5 積層される上記半導体材料としては特に限定されないが、例えば、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaN、InGaAlN、SiC等が挙げられる。これらのうち、高輝度が得られるという観点からは、窒化物系化合物半導体($In_xGa_yAl_zN$)が好ましい。上記半導体材料は付活剤等を含んでいてもよい。

10 上記発光素子の構造としては特に限定されないが、例えば、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合、ダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、单一あるいは多重量子井戸構造とすることもできる。

上記発光素子はパッシベーション層を設けていてもよいし、設けなくてもよい。

上記発光素子には従来知られている方法によって電極を形成することができる。

15 発光素子上の電極は種々の方法でリード端子等と電気接続できる。電気接続部材としては特に限定されないが、発光素子の電極とのオーム性機械的接続性等がよいものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウム、これらの合金等を用いたボンディングワイヤー等が挙げられる。銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂に充填した導電性接着剤等を用いることもできる。これらのうち、
20 作業性が良好であるという観点からは、アルミニウム線又は金線が好ましい。

本発明においては、垂直方向の光度が1cd以上を示す発光素子が好ましい。

垂直方向の光度が2cd以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果がより顕著であり、3cd以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果がさらに顕著である。

上記発光素子の発光出力としては特に限定されず、20mAにおいて1mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて4mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果がより顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果がさらに顕著である。

上記発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで特に限定されないが、主発光ピーク波長が550nm以下のものを用いた場合に本発明の効果が特に顕著であ

る。上記発光素子は一種類を用いて単色発光させてもよいし、複数を用いて単色又は多色発光させてもよい。

本発明の発光ダイオードに用いられるリード端子としては特に限定されないが、ポンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なもの 5 が好ましい。リード端子の電気抵抗としては特に限定されないが、 $300\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。上記リード端子の材料としては特に限定されないが、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、これらに銀、ニッケル等をメッキしたもの等が挙げられる。上記リード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

10 本発明の発光ダイオードは、第一の本発明の硬化性組成物によって上記発光素子を被覆することによって製造することができる。上記被覆とは、上記発光素子を直接封止するものに限らず、間接的に被覆する場合も含む。具体的には、上記発光素子を第一の本発明の硬化性組成物で直接従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イ 15 ミド樹脂等の封止樹脂やガラスで発光素子を封止した後に、その上あるいは周囲を第一の本発明の硬化性組成物で被覆してもよい。また、上記発光素子を第一の本発明の硬化性組成物で封止した後、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールディング（封止ともいう）してもよい。これら 20 の方法によって、屈折率や比重の差を利用してレンズ効果等の種々の効果を持たせることも可能である。

封止の方法としても各種方法を適用することができる。例えば、底部に発光素子を配置させたカップ、キャビティ、パッケージ凹部等に液状の組成物をディスペンサーその他の方法にて注入して加熱等により硬化させてもよいし、固体状あるいは高粘度液状の組成物を加熱する等して流動させ同様にパッケージ凹部等に 25 注入してさらに加熱する等して硬化させてもよい。上記パッケージは種々の材料を用いて作成することができ、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、A B S樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリタルアミド樹脂等を挙げができる。また、モールド型枠中に組成物をあらかじめ注入し、そこに発光素子が固定

されたリードフレーム等を浸漬した後硬化させる方法も適用することができるし、発光素子を挿入した型枠中にディスペンサーによる注入、トランスマッパー成形、射出成形等により組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。単に液状または流動状態とした組成物を発光素子状に滴下あるいはコーティングして硬化させてもよい。発光素子上に孔版印刷、スクリーン印刷、あるいはマスクを介して塗布すること等により硬化性樹脂を成形させて硬化させることもできる。あらかじめ板状、あるいはレンズ形状等に部分硬化あるいは硬化させた組成物を発光素子上に固定する方法によってもよい。さらには、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド剤として用いることもできるし、発光素子上のパッシベーション膜として用いることもできる。また、パッケージ基板として用いることもできる。

被覆部分の形状も特に限定されず種々の形状をとることができる。例えば、レンズ形状、板状、薄膜状、特開平6-244458記載の形状等が挙げられる。これらの形状は組成物を成形硬化させることによって形成してもよいし、組成物を硬化した後に後加工により形成してもよい。

本発明の発光ダイオードは、種々のタイプとすることができます、例えば、ランプタイプ、SMDタイプ、チップタイプ等いずれのタイプでもよい。SMDタイプ、チップタイプのパッケージ基板としては、種々のものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、BTレジン、セラミック等が挙げられる。

本発明の発光ダイオードには種々の方式が適用できる。例えば、発光素子背面に光を反射あるいは集光する層を設ける方式、封止樹脂の黄変に対応して補色着色部を底部に形成させる方式、主発光ピークより短波長の光を吸収する薄膜を発光素子上に設ける方式、発光素子を軟質あるいは液状のモールド部材で封止した後周囲を硬質材料でモールディングする方式、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す蛍光体を含む材料で発光素子を封止した後周囲をモールディングする方式、蛍光体を含む材料をあらかじめ成形してから発光素子とともにモールドする方式、特開平6-244458に記載のとおりモールド部材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減するためにパッケージを2段状の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素

子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式等を挙げることができる。

本発明の発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的には、バックライト、照明、センサー光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができます。

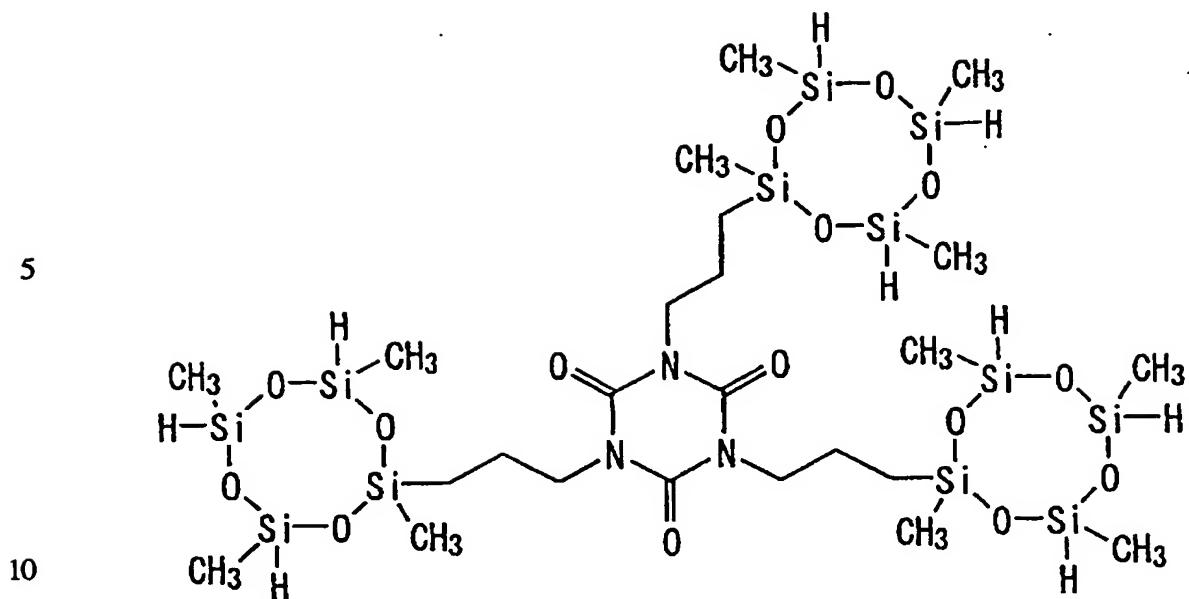
発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

まず、(B)成分である1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物の合成例について記載する。

15 (合成例1)

5 Lのセパラブルフラスコにトルエン1.8 kg及び1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1.44 kgを加えて、内温が104°Cになるよう加熱した。そこに、トリアリルイソシアヌレート200 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有)1.44 mL及びトルエン200 gの混合物を滴下した。120°Cのオイルバス中で7時間加熱還流させた。1-エチニル-1-シクロヘキサノール1.7 gを加えた。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したもの(部分反応物B1と称す、SiH価: 8.2 mmol/g、アリル価: 0.12 mmol/g)であることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。



(実施例 1)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 12.04 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B1) 17.96 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 90 mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.75 g、(E) 成分としてアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) 0.15 g (川研ファインケミカル、商品名 : ALCH-TR) を用いた。上記 (A) 成分、(C) 成分及び (E) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。また、上記 (B) 成分、(D) 成分及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 90 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60°C/1 時間、70°C/1 時間、80°C/1 時間、120°C/1 時間、150°C/1 時間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより厚さ約 3 mm の目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

(比較例 1)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 1. 0 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B 1) 1. 49 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 7. 5 mg を用いた。上記 (A) 成分及び (C) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。上記混合物 A 液と (B) 成分を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60°C/1 時間、70°C/1 時間、80°C/1 時間、120°C/1 時間、150°C/1 時間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより厚さ約 3 mm の目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

10

(比較例 2)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 1. 0 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B 1) 1. 49 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 7. 5 mg、(D) 成分として γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0. 125 g を用いた。上記 (A) 成分及び (C) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。上記 (B) 成分及び (D) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60°C/1 時間、70°C/1 時間、80°C/1 時間、120°C/1 時間、150°C/1 時間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより厚さ約 3 mm の目視で均一かつ無色透明の硬化物を得た。

(測定例 1)

25 実施例 1、比較例 1 及び 2 で調製した一液混合物をアルミニウム板 (A-1050P) に約 20 μm の塗膜を作製し、120°C で 1 時間加熱した。光学材料は無色透明であった。室温まで冷却後、JISK5400 基盤目テープ法に基づき付着性試験を行った (2 mm 角の基盤目を 25 マス)。得られた結果を表 1 に示す。

(測定例 2)

実施例 1、比較例 1 及び 2 で得られた硬化物に対して、スガ試験機 M 6 T 型メタリングウェザーメーター（ブラックパネル温度 120°C、照射強度：50 MJ / m²）を用いて耐熱耐光性試験を行い、試験前後の着色状態および 470 nm 光線透過率を分光光度計（U-3300、日立）を用いて測定した。得られた結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
アルミ基盤での基盤目試験	○	▲	×
	着色状態 470 nm 光線透過率	無色透明 88.49%	無色透明 90.21%
耐熱耐光性試験後	着色状態 470 nm 光線透過率	微黄色透明 83.90%	微黄色透明 84.26%
			89.45%

・基盤目試験の評価

- ：剥離しない
- ▲：剥離面積 50% 以上
- △：剥離面積 50% 以下
- ×：100% 剥離

表1から、本発明の硬化性組成物は、接着性に優れており、熱・光劣化による着色がなく高耐熱耐光性を有していることが分かる。

(実施例2)

5 実施例1で作成したシート状硬化物を適當な形状に切断し、キャンタイプ用の金属キャップに設けた光透過用窓の部分に固定する。一方で、MOCVD（有機金属気相成長）法によりサファイア基板上に形成した、SiとZnがドープされたInGaN活性層をn型とp型のAlGaNクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の発光素子を用意する。続いて、この発光素子をキャンタイプ用の金属のステムに載置した後、p電極、n電極をそれぞれのリードにAu線でワイヤーボンディングする。これを上記のキャンタイプ用の金属キャップで気密封止する。この様にしてキャンタイプの発光ダイオードを作成することができる。

(実施例3)

15 洗浄したサファイア基板上にMOCVD（有機金属気相成長）法により、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層（量子井戸構造）、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させる。エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、p n各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウェハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である発光素子を形成させる。

表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンドする。これを170°Cで75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナー

リードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。

実施例1と同様にして調製した硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し100°C 1時間の初期硬化を行う。キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において120°C 1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

(実施例4)

10 実施例1に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

エッチングにより一对の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100°C 1時間、さらに150°C 1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させてチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例5)

実施例1に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

25 インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電気的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組

成物を充填する。この状態で、100°C 1時間、さらに150°C 1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例 6)

5 実施例 1 に記載の方法で組成物を作製する。

実施例 6 の発光ダイオードは、青色系に発光する発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備える。このモールド部材には、実施例 1 に記載の方法で作製された組成物と、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ の YAG 系蛍光体と、
10 を用いる。この実施例 1 の組成物と、YAG 系蛍光体とを均一に混合した後、この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に注入する。この混合物を注入した後、熱風乾燥機中で 60°C / 6 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間加熱し硬化させた。これにより白色系に発光する発光ダイオードを作製した。

15

(比較例 3)

実施例 6 の発光ダイオードと同一の方法により、本発明の硬化性組成物の代わりにエポキシ樹脂を用いて発光ダイオードの作製を行った。該エポキシ樹脂は、
20 ダイセル化学工業株式会社製（セロキサイド 2021P）30 g、ジャパンエポキシレジン株式会社製（YX8000）70 g、三新化学工業株式会社製（サンエイド SI-100L）1 g を配合して使用した。このエポキシ樹脂と、上記組成の YAG 系蛍光体を均一に混合した後、この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に、注入する。エポキシ樹脂を注入した後、熱風乾燥機中で 90°C / 3 時間、150°C / 4 時間加熱し硬化させた。これにより、比較例 3 の
25 発光ダイオードを作製した。

従来、発光素子を保護するためのモールド部材には、エポキシ樹脂を用いて発光ダイオードを作製していた。該エポキシ樹脂は、接着性、光透過性、強度、硬度などの点で優れている。しかし、該エポキシ樹脂は、吸湿しやすいという性質を持つ。このため、発光素子を保護しているエポキシ樹脂の外部表面から水分が

透過してくる。後述のように、このモールド部材からの透水は、パッケージの電極の腐食や、通電に伴う発光素子の発熱による発光素子の剥離などの問題を生じている。特に、発光ダイオードのリフロー実装時に、水蒸気爆発が起こり、剥離が生じ易かった。このように、樹脂封止型発光素子における耐湿性の問題は、極5 めて重要である。

(発光ダイオード駆動試験)

実施例6及び比較例3において作製された発光ダイオードを用いて、駆動試験を行った。表2は、実施例6の発光ダイオード及び比較例3の発光ダイオードを10 所定の条件の下、駆動試験を行った結果を示す。

表2

	室温、10mA (%)	室温、20mA (%)	60°C、90%、10mA (%)	85°C、10mA (%)	85°C、85%、5mA (%)
実施例6	100	100	101	101	98
比較例3	89	80	62	108	26

表面実装型のプラスチック・パッケージは、以下の問題を有している。表面実装型のプラスチック・パッケージを吸湿させた後、リフローを行うことにより、そのリフロー時に水蒸気爆発が起きる。この水蒸気爆発により、発光素子とパッケージとの界面に、剥離が生じる。この剥離により、発光素子とパッケージとの界面に隙間が生じる。通常、発光素子とパッケージとの界面に隙間がない状態では、発光素子を通電させたとき、発光素子から発生する熱がパッケージを介して放熱される。そのため、発光素子の劣化は、ほとんど生じない。これに対し、剥離により発光素子とパッケージとの界面に隙間が生じた場合では、発光素子を通電させたとき、発光素子から発生する熱がパッケージに十分伝達されない。そのため、発光素子から発生した熱が外部に放出されにくくなる。これによって、発光素子周辺の樹脂部の熱劣化が促進され光出力が低下する。また、剥離によって生じた隙間に水分や不純物が侵入し、発光素子を腐食させる。また、パッケージ20 ・クラックがパッケージ表面まで達したり、パッケージが膨れて変形したりする25

と、外観不良となり、商品価値が失われる。

高温／多湿地域では、パッケージを大気中に放置しておくだけで、クラックを引き起こすに充分な量の水分を吸湿する。30°C/70%で168時間、発光ダイオードを放置、吸湿させた後、リフローを行い実装させた。その実装後、所定の温度及び湿度の下、発光ダイオードの駆動試験を行った。

発光ダイオードの駆動試験を概説すると、発光ダイオードを所定の温度及び湿度において、順方向電流をある一定量投下し、光出力と経過時間との関係を測定した。リフロー直後の光出力を測定し、該測定値を100%とした。次に、100時間通電した時の光出力を測定し、その相対値を示す。この相対値が高いほど、長時間の保管及び駆動に耐えられることを示す。

まず、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を10mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例6の発光ダイオードが比較例3の発光ダイオードより、高い光出力を示した。また、実施例6の発光ダイオードは、光出力の低下を生じていなかった。

次に、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を20mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例6の発光ダイオードが比較例3の発光ダイオードより、高い光出力を示した。また、実施例6の発光ダイオードは、光出力の低下を生じていなかった。

次に、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、温度60°C、湿度90%の高温高湿下において順方向電流を10mA投下し、100時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例6の発光ダイオードが比較例3の発光ダイオードより、高い光出力を示した。また、実施例6の発光ダイオードは、光出力の低下を生じていなかった。

次に、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、温度85°Cの高温条件下において順方向電流を10mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。実施例6の発光ダイオードは、光出力の低下を生じていなかった。

更に、実施例 6 で得られた発光ダイオードと比較例 3 の発光ダイオードを、温度 85°C、湿度 85% の高温高湿下において順方向電流を 5 mA 投下し、100 時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例 6 の発光ダイオードが比較例 3 の発光ダイオードより、高い光出力を示した。また、実施例 6 の発光ダイオードは、光出力の低下を生じていなかった。

以上の試験結果から、本発明の発光ダイオードは、厳しい保管条件や実装条件、及び使用条件においても高い信頼性を維持することができる事が分かる。

(実施例 7)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 12.04 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B1) 17.96 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 90 mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 750 mg、(E) 成分としてほう酸トリメチル 150 mg を用いた。上記 (A) 成分、(C) 成分及び (E) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。また、上記 (B) 成分、(D) 成分及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 90 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で 60°C / 6 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例 8)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 12.04 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B1) 17.96 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 90 mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 750 mg、(E) 成分としてほう酸トリノルマルブチル 150 mg を用いた。上記 (A) 成分、(C) 成分及び (E) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。また、上記 (

B) 成分、(D) 成分及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例9)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート12.04g、(B) 成分として合成例1の反応物(B1)17.96g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)90mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mg、(E) 成分としてほう酸トリイソプロピル150mgを用いた。上記(A)成分、(C)成分及び(E)成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記(B)成分、(D)成分及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。上記混合物A液と混合物B液を混合し攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60℃/6時間、70℃/1時間、80℃/1時間、120℃/1時間、150℃/1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例10)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート12.04g、(B) 成分として合成例1の反応物(B1)17.96g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)90mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mg、(E) 成分としてほう酸トリノルマルプロピル150mgを用いた。上記(A)成分、(C)成分及び(E)成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記(B)成分、(D)成分及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mgを

あらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60°C／6時間、70°C／1時間、80°C／1時間、
5 120°C／1時間、150°C／1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(測定例3)

リード電極を持った幅2.5mm、長さ3mm、深さ2mmの樹脂製のパッケージに、実施例7～10及び実施例1の硬化性組成物を充填し、60°C／6時間、
10 70°C／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間加熱した。これらのパッケージについて熱衝撃試験を実施した。熱衝撃試験は、パッケージを5分間-40°Cに曝した後、100°Cに昇温し、5分間100°Cに曝し、次いで-40°Cに降温し5分間-40°Cに曝すというサイクルを100回繰り返して行った。100サイクル終了後、実施例7～10の硬化物により封止された
15 パッケージは、パッケージ底面、及び側面との接着性が良好であり、実施例1で得られる硬化物と同等の性能を示した。

(測定例4)

実施例7及び実施例1で得られた試料について引っ張り弾性率及び引っ張り伸びを評価した。試験片は厚さ3mmの板状硬化物より6×55×3mmの短冊を切り出し、r=1.0mm深さ1mmのUノッチを長辺方向の中央付近に両側より入れたものとした。測定は23°C 50%RHの環境下に置かれたオートグラフを用いて、チャック間距離を15mmとし試験片のUノッチ部がチャック間の中央付近になるようにその両端をチャックで挟み1mm/分の速度で引っ張り試験
25 を行った。得られた結果を表3に示す。

表 3

	引っ張り特性	
	強度, MPa	伸び, %
実施例7	30	6
実施例1	21	3

5

表 3 から、(E) 成分にほう酸エステルを用いた本発明の硬化物は高い引っ張り強度・伸びを有することが分かる。

10

(測定例 5)

実施例 7 ~ 10 及び実施例 1 で得られた試料について、初期及び 180°C / 24 時間、190°C / 24 時間、200°C / 24 時間加熱後の波長 470 nm における光線透過率を評価した。測定装置は日立製作所製分光光度計 U-3300 を用いた。得られた結果を表 3 に示す。

15

表 4

	470nmにおける光線透過率, %			
	初期	180°C / 24h	190°C / 24h	200°C / 24h
実施例7	90	82	79	72
実施例8	89	82	65	52
実施例9	90	82	66	52
実施例10	89	81	61	51
実施例1	88	34	18	11

20

表 4 から、(E) 成分にほう酸エステルを用いた本発明の硬化物は高温下での光線透過率の変化が小さいことが分かる。

(実施例 11)

実施例 7 で作成したシート状硬化物を適当な形状に切断し、キャンタイプ用の

金属キャップに設けた光透過用窓の部分に固定する。一方で、MOCVD（有機金属気相成長）法によりサファイア基板上に形成した、SiとZnがドープされたInGaN活性層をn型とp型のAlGaNクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の発光素子を用意する。続いて、この発光素子をキャンタイプ用の金属のステムに載置した後、p電極、n電極をそれぞれのリードにAu線でワイヤーボンディングする。これを上記のキャンタイプ用の金属キャップで気密封止する。この様にしてキャンタイプの発光ダイオードを作成することができる。

(実施例12)

10 洗浄したサファイア基板上にMOCVD（有機金属気相成長）法により、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層（量子井戸構造）、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させる。エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、p n各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スペッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウェハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である発光素子を形成させる。

表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンドする。これを170°Cで75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。

実施例7と同様にして調製した硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し100°C1時間の初期硬化を行う。キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒

素雰囲気下において120°C 1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

(実施例13)

5 実施例7に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

エッティングにより一对の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100°C 1時間、さらに150°C 1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップ15 タイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例14)

実施例7に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれ respective ワイヤーボンディングし電気的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組成物を充填する。この状態で、100°C 1時間、さらに150°C 1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例15)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 12.04 g、(B) 成分とし

100

て合成例1の反応物（B1）17.96g、（C）成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）90mg、（D）成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mg、（E）成分としてほう酸トリノルマルプチル150mgを用いた。上記（A）成分、（C）成分及び（E）成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記（B）成分、（D）成分及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60°C／6時間、70°C／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間、170°C／30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例16)

（A）成分としてトリアリルイソシアヌレート12.04g、（B）成分として合成例1の反応物（B1）17.96g、（C）成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）90mg、（D）成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mg、（E）成分としてほう酸トリイソプロピル150mgを用いた。上記（A）成分、（C）成分及び（E）成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記（B）成分、（D）成分及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60°C／6時間、70°C／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間、170°C／30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例17)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 12.04 g、(B) 成分として合成例1の反応物 (B1) 17.96 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 90 mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 750 mg、(E) 成分として 5 ほう酸トリノルマルプロピル 150 mg を用いた。上記 (A) 成分、(C) 成分及び (E) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。また、上記 (B) 成分、(D) 成分及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 90 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板 10 に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で 60°C / 6 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間、170°C / 30 分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

15 (比較例 4)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 12.06 g、(B) 成分として合成例1の反応物 (B1) 17.96 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 95 mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.75 g を用いた。上記 (A) 成分及び (C) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。上記 (B) 成分、(D) 成分及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 90 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板 20 に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60°C / 1 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間、170°C / 30 分間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより透明な硬化物を得た。

(比較例 5)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 30.0 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B 1) 44.7 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 224 mg を用いた。上記 (A) 成分及び (C) 成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。上記 5 (B) 成分と 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 224 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚み 10 のシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、60°C / 1 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間、170°C / 30 分間熱風乾燥器中で加熱し硬化させることにより透明な硬化物を得た。

(測定例 6)

実施例 7 及び実施例 1 で得られた硬化物をさらに 170°C / 10 分間加熱した 15 硬化物について、初期及び 180°C / 24 時間、190°C / 24 時間、200°C / 24 時間加熱後の波長 470 nm における光線透過率を評価した。測定装置は日立製作所製分光光度計 U-3300 を用いた。得られた結果を表 5 に示す。

表 5

	470nmにおける光線透過率,%			
	初期	180°C/24h	190°C/24h	200°C/24h
実施例 7	90	81	68	57
実施例 1	88	34	18	11

25 表 5 から、(E) 成分にほう酸エステルを用いた本発明の硬化物は高温下での光線透過率の変化が小さいことが分かる。

(測定例 7)

パッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半

結晶性ポリマー樹脂を主剤とする樹脂を用いて銀メッキ製のリードフレームをインサート成形した表面実装用樹脂パッケージに、実施例7～10、実施例15～17及び実施例1の硬化性組成物を充填し、60°C／1時間、70°C／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間、170°C／30分間加熱した。これらのパッケージについて熱衝撃試験を実施した。熱衝撃試験は、パッケージを5分間-40°Cに曝した後、100°Cに昇温し、5分間100°Cに曝し、次いで-40°Cに降温し5分間-40°Cに曝すというサイクルを1000回繰り返して行った。1000サイクル終了後、実施例7～10及び15～17の硬化物により封止されたパッケージは、パッケージ底面、及び側面との接着性が良好であり、実施例1で得られる硬化物と同等の性能を示した。

(測定例8)

パッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂を主剤とする樹脂を用いて銀メッキ製のリードフレームをインサート成形した表面実装用樹脂パッケージに、比較例4の硬化性組成物を充填し、60°C／1時間、70°C／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間、170°C／30分間加熱した。比較例4の硬化性組成物により充填されたパッケージは硬化終了後、樹脂とパッケージが全数の6割において側面剥離が観測された。さらに、これらのパッケージについて熱衝撃試験を実施した。熱衝撃試験は、パッケージを5分間-40°Cに曝した後、100°Cに昇温し、5分間100°Cに曝し、次いで-40°Cに降温し5分間-40°Cに曝すというサイクルを1000回繰り返して行った。1000サイクル終了後、比較例4で得られる硬化物により封止されたパッケージはパッケージの底面、及び側面から硬化物が全て剥離していた。

25

(測定例9)

パッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂を主剤とする樹脂を用いて銀メッキ製のリードフレームをインサート成形した表面実装用樹脂パッケージに、比較例5の硬化性組成物を充填

し、60°C／1時間、70°C／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間、170°C／10分間加熱した。比較例5の硬化性組成物により充填されたパッケージは硬化終了後、樹脂とパッケージが全数の7割において側面剥離が観測された。

5 (E) 成分にはう酸エステルを用いた本発明の硬化性組成物は測定例4および6より高い強度と伸びを有し、かつ高温下条件下で着色が少ない硬化物を提供できることがわかる。また測定例7よりLEDパッケージにおいて良好な接着性も有することがわかる。一方、測定例8および測定例9から、第一の本発明の効果を発現するためには、(D)成分と(E)成分のどちらか一方を使用するだけでは不充分であること、測定例7との比較により(D)成分と(E)成分を組み合わせて使用することが第一の本発明の効果発現には重要であることがわかった。

(実施例18)

本実施例では、一対の外部電極が上面に形成されたガラスエポキシ樹脂基板と該ガラスエポキシ樹脂基板上に設けられるモールド部材との接触面を100%とし、外部電極とモールド部材との接触面を75%と特定されてなる発光ダイオードを形成する。

本実施例の発光ダイオードは、モールド部材の接触面全体において外部電極との接触面の割合を50%以上90%以下と特定すると共に、前記モールド部材に、吸湿率の低い本発明の硬化性組成物を用いることにより、前記モールド部材底面との界面の密着性が強化され、厳しい使用環境下においても高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードが得られる。

近年、表面実装型発光ダイオードの使用が広まり、電気機器の小型化、高密度化が実現されている。このような表面実装型発光ダイオードは、クリームはんだが印刷された回路基板上に搭載され、これらを一括して赤外線加熱炉であるリフロー装置を通過することにより、前記クリームはんだを溶融固着させる。また、現在、環境問題から、使用するはんだ鉛が含有されていないことが好ましいとされており、このような鉛を有しないはんだの融点は非常に高く、発光ダイオードに要求される耐熱温度はさらに高まっている。

特に、発光ダイオードの場合、外部電極の表面には、載置される発光素子からの光を良好に外部へ取り出すため、光反射率の高い貴金属膜が形成されている。このような貴金属は、表面に酸化膜が形成されないため、樹脂成分との密着力が低いと考えられる。外部電極が上面に形成された樹脂基板と該樹脂基板上に設けられたモールド部材との接触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接触面が50%以上である場合、パッケージ開口部底面とモールド部材底面との密着力は乏しく、発光ダイオードに致命的機能を与える程の剥離が生じる傾向にある。

そこで、外部電極との接触性能を向上させることを目的とし、分子内に多数の水酸基を有する化学構造もしくは硬化後に水酸基を生成する化学構造を備えたエポキシ樹脂を用いることが考えられるが、エポキシ樹脂からなるモールド部材を具備する発光ダイオードを、温度環境の厳しい条件下においてリフローはんだ実装すると、モールド部材と外部電極との界面剥離が多発する傾向にある。

モールド部材の吸湿性が高い場合、外気と接しているモールド部材表面から吸湿された水分が内部の外部電極と接しているモールド部材底面まで拡散され、モールド部材と外部電極との界面に水分が介在すると考えられる。このため、外部電極とモールド部材との界面における密着性が良好な発光ダイオードであっても、前記界面に水分が介在する場合、高温にさらされることにより前記界面に存在する水分が水蒸気爆発を起こし、前記界面に剥離が生じると考えられる。これを抑制するためには、保管条件が厳しくならざるを得ない。

一方、モールド部材とパッケージとの剥離度合いは、上述の如くモールド部材と外部電極との接触面に依存するといえる。そこで、前記開口部底面において露出される外部電極の面積を可能な限り削減することで、モールド部材とパッケージとの密着性を高めることが考えられている。

しかしながら、外部電極の面積を極端に減少すると、放熱性が低下するため、出力の高い発光素子を信頼性高く載置することが困難となる。また、モールド部材との接触面において、外部電極よりも光反射率の小さい樹脂部の占有面積が大きくなると、モールド部材内部に配される発光素子の光取り出し効率が低下してしまう。また、外部電極の面積が小さくなると複数の発光素子を載置し導通を取

ることは難しく、発光装置の多機能化が不可能になる。

本発明では、耐熱性、接着性良好、及び低い吸湿性を同時に満たす硬化性組成物の硬化物であるモールド部材を用いることにより、多機能化を損なわざ高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードを提供することを可能とする。

5

(実施例 19)

本実施例で用いられるパッケージが、底面と側壁とからなる開口部を備え、前記底面の面積を 100%とした場合において、底面にて露出される外部電極の占有面積が 75%である以外は、実施例 18 と同様にして発光ダイオードを形成すると、同様の効果が得られる。

本実施例の発光ダイオードは、モールド部材の接触面全体において外部電極との接触面の割合を 50%以上 90%以下と特定すると共に、前記モールド部材に、吸湿率の低い本発明の硬化性組成物を用いることにより、樹脂パッケージとモールド部材底面との界面の密着性が強化され、厳しい使用環境下においても高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードが得られる。

(実施例 20)

パッケージ開口部の底面において、正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出しており、さらに各外部電極においてパッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部が設けられている以外は、実施例 19 と同様にして発光ダイオードを形成する。このようなパッケージは、上記樹脂露出部を設けない場合と比較して、前記開口部を封止するモールド部材とパッケージとの接合強度を強くすることが出来る。また、その一対の露出部は、各外部電極の対向する一端面に垂直な中心線の軸に対して左右対称に設けられていることが好ましい。これにより発光装置の指向特性を左右対称とすることが出来る。また、この樹脂露出部は、外部電極に切り込み等を形成してその切り込み等の内部に成形樹脂が形成されてなるものであり、これにより、外部電極と成形樹脂とを強固に固定でき、これらの剥離も防止することが出来る。

(実施例 21)

本実施例では熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂基板上にエッチングにより一対の銅箔パターンを形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する以外は、実施例 18 と同様にして発光ダイオードを形成すると、さらに信頼性の高い発光ダイオードが得られる。なお、本明細書において、半結晶性ポリマー樹脂とは、結晶化度が 10 wt %～60 wt %であるポリマー樹脂のことをいう。本実施例で用いる半結晶性ポリマー樹脂は、融点 280 °C、ガラス転移温度 100 °C の結晶化度が 25 wt % である芳香族ポリフタルアミドである。このように、ガラス転移温度の低い樹脂からなるパッケージは、等方性材料であると共に吸湿率が低いため、熱応力によるモールド部材との剥離を抑制することが出来る。また、半結晶性ポリマー樹脂中に、目的に応じて種々の添加剤を含有することができる。例えば、反射性向上材料となる酸化チタン、機械的強度の向上剤となるガラス纖維、離型剤となるパラフィンワックス、難燃剤となる臭化剤を、好適に含有させることができる。

また、本実施例に限らず、少なくともモールド部材が設けられている表面を、従来から用いられている種々の洗浄方法にて洗浄した後にモールド部材を設けると、より各部材間の密着性を向上させることができる。

また、半結晶性ポリマー樹脂に対する液体の接触角は、液晶ポリマーに対するそれよりも小さく（接触角 69.3）、半結晶性ポリマー樹脂の表面エネルギーは大きい。これにより、半結晶性ポリマー樹脂からなる固体表面は、液晶ポリマーからなる固体表面よりも本発明の硬化性組成物と濡れ性が良好であるといえる。このため、半結晶性ポリマーからなるパッケージと本発明の硬化性組成物からなるモールド部材との密着性は良好となる。例えば、モールド樹脂を充填し硬化工程における冷却時にパッケージとモールド樹脂との界面に剥離が発生する場合があるが、半結晶性ポリマーである芳香族ポリアミドでは結晶性ポリマーと比較して界面剥離は極めて少ない。

なお、モールド部材が接して設けられる樹脂基板もしくはパッケージとなる材料の接触角を測定するためには、共和界面化学（株）接触角計 CA-X 150 型（液体試料は純水である）を用いることができる。

(実施例 2 2)

本実施例ではパッケージの成形樹脂として熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂を主剤とする組成物を用いる以外は、実施例 1
5 9 と同様にして発光ダイオードを形成する。

本実施例で得られた発光ダイオードを、常温 25°C 下において順方向電流を 4
0 mA 投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、1000 時間経過後においても出力の低下は生じない。さらに、85°C 85% の高温高湿下において順方
向電流を 10 mA 投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、700 時間經
10 過時点まで出力は維持される。1000 時間経過時点においても相対出力は 90
% 以上である。また、本実施例の発光ダイオードを実装基板に Pb フリーの導電
部材にて実装し、260°C 下に約 10 秒間のリフロー工程を施すと、2 サイクル、
さらには 3 サイクルのリフロー工程を施しても、出力の低下は生じない。このよ
うに、本実施例の発光ダイオードは、厳しい保管条件や実装条件、および使用条
15 件においても高い信頼性を維持することができる。

また、上記リフロー工程を 1 サイクル施した発光ダイオードのモールド部材表
面を洗浄液にて洗浄した後、赤色染色浸透殺傷剤インク (NEW MICRO-
CHECK (株) コーザイ) をスプレーし約 3 時間放置すると、モールド部材
とパッケージ開口部に露出された外部電極との全接触面 100% のうち、赤色に
20 染色されている面積は 50% 未満である。これにより、本実施例の発光ダイオー
ドは、上記リフロー工程においても致命的機能を受けるほどの剥離は生じておら
ず、高い信頼性を有しているといえる。

(実施例 2 3)

25 パッケージの開口部内の外部電極上に、発光素子の半導体層を該半導体積層方
向に挟んで設けられる一対の電極を具備する発光素子を導電部材を介して載置す
る以外は、実施例 19 と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例 19 と
同様の効果が得られる。

外部電極と該外部電極上に載置された上記発光素子との界面の剥離は、該素子

を覆うモールド部材の熱膨張に起因する。本実施例の如く、外部電極と該外部電極上に載置される発光素子との界面にて導通が取られている場合、前記界面の剥離は不灯につながる。しかしながら本実施例では、本発明の硬化性組成物とパッケージとを組み合わせることにより、モールド部材の熱膨張を抑制し、内部に配された発光素子と外部電極との剥離を防止することができる。

(実施例 24)

前記パッケージの開口部内に露出された外部電極上に、前記発光素子と共に保護素子としてツェナーダイオードを載置した後、モールド部材を形成する以外は、
10 実施例 19 と同様にして発光ダイオードを形成する。本実施例で用いられるパッケージは、開口部底面において露出される外部電極の面積は 75 % であり、外部電極上に複数個の素子を載置することが十分可能であると共に、本発明の硬化性組成物にて前記開口部内にモールド部材を形成することにより、前記外部電極と各素子との界面の密着性を維持することができる。これにより、発光素子と共に
15 保護素子を載置することにより、さらに発光装置の信頼性を高めることができる。このようにして得られた発光ダイオードに、上記前処理および吸湿実験を行うと、実施例 18 と同様の効果が得られる。このように、本発明の発光ダイオードは、本実施例のように複数個の素子を載置しても各構成部材間に剥離が生じることなく高い信頼性を得ることができる。

20

(実施例 25)

パッケージの開口部内に露出された外部電極上に、発光素子として前記発光素子の構成を有する青色発光 LED、緑色発光 LED、および GaAs 系半導体層を挟んで一対の電極が設けられてなる赤色発光 LED を載置する以外は、実施例
25 18 と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例 18 と同様の効果が得られる。このように、複数個の発光素子を有する発光ダイオードにおいて、特にそれぞれの発光色が補色関係にある場合、少なくとも 1 つの発光素子の導通が切れてしまうと、発光ダイオードの発光面にて観測される発光色が大きく変化してしまう。しかしながら、本実施例では、吸湿性が少なくかつ接着性に優れた本発明

の硬化性組成物からなるモールド部材と、モールド部材との密着性を高めることができ可能なパッケージを組み合わせることにより、前記G a A s系発光素子の底面側に設けられた電極と前記外部電極との導通接合界面の剥離を防止することができ、光学特性および信頼性に優れた発光ダイオードが得られる。

5

(比較例 6)

エポキシ樹脂からなるモールド部材を形成する以外は、実施例 2 2 と同様にして発光ダイオードを形成し、実施例 2 2 と同様に常温 2 5 ℃下において順方向電流を 4 0 mA 投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、経過時間と共に出力は低下し、1 0 0 0 時間経過時における相対出力は 4 5 % になる。さらに、8 5 ℃ 8 5 % の高温高湿下において順方向電流を 1 0 mA 投下し、出力と経過時間との関係を測定すると、6 0 0 時間経過時における相対出力は 6 0 % 、1 0 0 0 時間経過時点においては 3 8 % にまで低下する。また、本比較例 5 の発光ダイオードを実装基板に P b フリーの導電部材にて実装し、2 6 0 ℃下に約 1 0 秒間のリフロー工程を施すと、1 サイクルのリフロー工程において相対出力は 8 8 % にまで減少する。また、2 サイクル時点では 8 2 % にまで減少する。つまり、実装基板において正面側に比較例 6 の発光ダイオードを載置して第 1 リフローを施した後、背面側に他の発光装置もしくはヒートシンク等を装着し、第 2 リフローを施す、両面リフローを実施すると、比較例 6 の発光ダイオードの出力は大きく低下するといえる。このような出力の低下は、モールド部材とパッケージ開口部底面との剥離に起因するものであり、剥離部に発光素子からの光が閉じ込められ、光取り出し効果が低下すると共にモールド部材が局的に劣化が促進されるためだと考えられる。

また、実施例 2 2 と同様にして上記リフロー工程を 1 サイクル施した発光ダイオードのモールド部材表面を洗净液にて洗净した後、赤色染色浸透殺傷剤インク (NEW MICRO-CHECK (株) コーザイ) をスプレーし約 3 時間放置すると、モールド部材とパッケージ開口部に露出された外部電極との全接触面 1 0 0 % すべてが赤色に染色される。これにより、比較例 5 の発光ダイオードは、モールド部材とパッケージ開口部底面とが完全に剥離しており、リフロー工程の

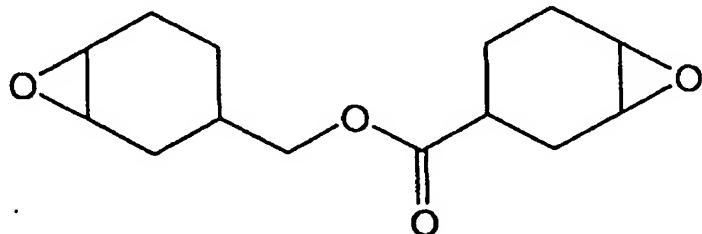
熱処理により致命的機能を与えるに十分の損傷を受けているといえる。

(比較例 7)

液晶ポリマーからなるモールド部材を形成する以外は、実施例 2 2 と同様にして発光ダイオードを形成すると、モールド部材とパッケージ開口部の側壁部分とは良好に密着しているが、モールド部材とパッケージの開口部の底面部分とは密着性が弱い。これは液晶ポリマーが異方性材料であることに起因していると考えられる。外部電極をインサート成形してなる樹脂パッケージは、外部電極を成型用金型に挿入し、成形樹脂注入ゲートより成形樹脂を流し込み外部電極と成形樹脂とを一体成形して得られる。この成形樹脂として異方性材料を用いると、成形樹脂の流動方向に結晶化が進むため、形成されたパッケージの結晶は、パッケージの X 軸方向と Y 軸方向、つまり開口部の側壁と底面とでは異方性となる。本実施例におけるパッケージは、回路基板と対向する底面側に成形樹脂注入ゲートを有しているため、等方性材料であるモールド部材とパッケージ開口部の底面部分とは密着性が弱い。

(実施例 2 6)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 12. 04 g、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B 1) 17. 96 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 w t % 含有) 90 mg、(D) 成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 750 mg 及び下記に示されるエポキシ基含有化合物 3. 0 g、並びに、(E) 成分としてほう酸トリメチル 150 mg を用いた。



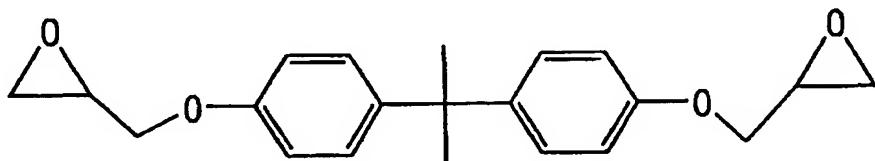
上記(A)成分、(C)成分及び(E)成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記(B)成分、(D)成分及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。

5 上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60°C/6時間、70°C/1時間、80°C/1時間、120°C/1時間、150°C/1時間、180°C/30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

10 (実施例27)

(A)成分としてトリアリルイソシアヌレート12.04g、(B)成分として合成例1の反応物(B1)17.96g、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)90mg、(D)成分として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン750mg及び下記に示される

15 エポキシ基含有化合物3.0g、並びに、(E)成分としてほう酸トリメチル150mgを用いた。



20

上記(A)成分、(C)成分及び(E)成分をあらかじめ混合、攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記(B)成分、(D)成分及び1-エチニル-1-シクロヘキサノール90mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。

25 上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60°C/6時間、70°C/1時間、80°C/1時間、120°C/1時間、150°C/1時間、180°C/30分間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(測定例 10)

実施例 26、27、比較例 1 及び 2 で調製した一液混合物をアルミニウム板 (A-1050P) に約 20 μm の塗膜を作製し、120°C で 1 時間加熱した。光学材料は無色透明であった。室温まで冷却後、JISK5400 基盤目テープ法に基づき付着性試験を行った (2 mm 角の基盤目を 25 マス)。得られた結果を表 6 に示す。

(測定例 11)

実施例 26、27 比較例 1 及び 2 で得られた硬化物をスガ試験機 M6T 型メタリングウェザーメーター (ブラックパネル温度 120°C、照射強度: 50 MJ/m²) を用いて耐熱耐光性試験を行い、試験前後の着色状態および 470 nm 光線透過率を分光光度計 (U-3300、日立) を用いて測定した。得られた結果を表 6 に示す。

15

20

25

表 6

	実施例 2 6	実施例 2 7	比較例 1	比較例 2
アルミニウム基盤での基盤目試験	○	○	▲	×
耐熱耐光性試験前 470 nm 光線透過率	着色状態 無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	88.0%	89.0%	89.68%	90.21%
耐熱耐光性試験後 470 nm 光線透過率	着色状態 微黄色透明	微黄色透明	微黄色透明	微黄色透明
	85.0%	85.0%	84.26%	89.45%

・基盤目試験の評価

○：剥離しない ▲：剥離面積 50%以上
 △：剥離面積 50%以下 ×：100%剥離

表 6 から、本発明の硬化性組成物は接着性に優れており、熱・光劣化による着色がなく高耐熱耐光性を有していることが分かる。

(実施例 28)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 10. 3 g 及びジアリルモノグリシジルイソシアヌレート 2. 75 g ((A) 成分の 21 重量%)、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B1) 17. 96 g、(C) 成分として白金ビニルシリコキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 93 mg を用いた。上記 (A) 成分、(C) 成分及びアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) (川研ファインケミカル、商品名 : ALCH-TR) 310 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。また、上記 (B) 成分、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 93 mg 及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1. 55 g をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で 60°C / 6 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例 29)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 7. 23 g 及びジアリルモノグリシジルイソシアヌレート 7. 70 g ((A) 成分の 52 重量%)、(B) 成分として合成例 1 の反応物 (B1) 17. 96 g、(C) 成分として白金ビニルシリコキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 99 mg を用いた。上記 (A) 成分、(C) 成分及びアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) 0. 15 g (川研ファインケミカル、商品名 : ALCH-TR) 329 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。また、上記 (B) 成分、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 99 mg 及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1. 64 g をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で 60°C / 6 時間、70°C

／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例30)

5 (A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート7.23g及びジアリルモノグリシジルイソシアヌレート7.70g((A)成分の52重量%)、(B)成分として合成例1の反応物(B1)17.96g、(C)成分として白金ビニルシリコサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)99mgを用いた。上記(A)成分、(C)成分及びほう酸トリメチル164mgをあらかじめ混合、
10攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記(B)成分、1-エチニル-1-シクロヘキサノール99mg及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン822mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で60°C／6時間、70°C／1時間、80°C／1時間、120°C／1時間、150°C／1時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例31)

20 (A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート6.06g及びジアリルモノグリシジルイソシアヌレート9.67g((A)成分の61重量%)、(B)成分として合成例1の反応物(B1)18.07g、(C)成分として白金ビニルシリコサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)103mgを用いた。上記(A)成分、(C)成分及びほう酸トリメチル171mgをあらかじめ混合、
25攪拌し、混合物A液を作製した。また、上記(B)成分、1-エチニル-1-シクロヘキサノール103mg及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン857mgをあらかじめ混合、攪拌し、混合物B液を作製した。上記混合物A液と混合物B液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を2枚のガラス板に3mm厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこ

んで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で 60°C / 6 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間連続して加熱し、180°C / 30 分後加熱し透明な硬質の成形体を得た。

5 (測定例 12)

実施例 28 ~ 31 で得られた試料について引っ張り弾性率及び引っ張り伸びを評価した。試験片は厚さ 3 mm の板状硬化物より 6 × 55 × 3 mm の短冊を切り出し、 $r = 1.0 \text{ mm}$ 深さ 1 mm の U ノッチを長辺方向の中央付近に両側より入れたものとした。測定は 23°C 50% RH の環境下に置かれたオートグラフを用いて、チャック間距離を 15 mm とし、試験片の U ノッチ部がチャック間の中央付近になるようにその両端をチャックで挟み、1 mm / 分の速度で引っ張り試験を行った。得られた結果を表 7 に示す。

表 7

	引っ張り特性	
	強度, MPa	伸び, %
実施例 28	28	4
実施例 29	30	5
実施例 30	31	6
実施例 31	26	6

表 7 から、本発明の硬化物は高い引っ張り強度・伸びを有し、韌性が高いことが分かる。

25 (測定例 13)

実施例 28 ~ 31 で得られた試料について、初期及びキセノンウェザーメーターで 70 時間照射による耐光性評価を実施した。試験前後の波長 470 nm における光線透過率を評価した。評価装置はスガ試験機製スーパー キセノン ウェザーメーター（降雨 18 分 + 照射 1 時間 42 分）、照射照度 180 W/m²、プラッ

クパネル温度 63℃、湿度 50% の条件において 70 時間実施した。透過率測定装置は日立製作所製分光光度計 U-3300 を用いた。得られた結果を表 8 に示す。

5 表 8

	470nmにおける光線透過率,%	
	初期	耐光性試験後
実施例28	88	89
実施例29	85	86
実施例30	89	88
実施例31	89	88

表 8 から、本発明の硬化物は優れた耐光性を有することが分かる。

15 (実施例 3 2)

実施例 3 1 で作成したシート状硬化物を適当な形状に切断し、キャンタイプ用の金属キャップに設けた光透過用窓の部分に固定する。一方で、MOCVD（有機金属気相成長）法によりサファイア基板上に形成した、Si と Zn がドープされた InGaN 活性層を n 型と p 型の AlGaN クラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の発光素子を用意する。続いて、この発光素子をキャンタイプ用の金属のステムに載置した後、p 電極、n 電極をそれぞれのリードに Au 線でワイヤーボンディングする。これを上記のキャンタイプ用の金属キャップで気密封止する。この様にしてキャンタイプの発光ダイオードを作成することができる。

25 (実施例 3 3)

洗浄したサファイア基板上に MOCVD（有機金属気相成長）法により、アンドープの窒化物半導体である n 型 GaN 層、Si ドープの n 型電極が形成され n 型コンタクト層となる GaN 層、アンドープの窒化物半導体である n 型 GaN 層、次に発光層を構成するバリア層となる GaN 層、井戸層を構成する InGaN 層、

バリア層となるGaN層（量子井戸構造）、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させる。エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウェハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子である発光素子を形成させる。

表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンドする。これを170°Cで75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。

実施例31と同様にして調整した硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し100°C1時間の初期硬化を行う。キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において120°C1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

20 (実施例34)

実施例31に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

エッチングにより一对の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100°C1時間、さらに15

0℃ 1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例 3 5)

5 実施例 3 1 に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

インサート成形により PPS 樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーである Au 線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電気的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組成物を充填する。この状態で、100℃ 1時間、さらに 150℃ 1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

15 (実施例 3 6)

実施例 2 8 に記載の方法で硬質の成形体を作製する。

実施例 3 6 の発光ダイオードは、青色系に発光する発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備える。このモールド部材には、実施例 2 8 に記載の方法で作製された硬質の成形体と、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ の YAG 系蛍光体と、を用いる。この実施例 2 8 の硬質の成形体と、YAG 系蛍光体とを均一に混合した後、この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に注入する。この混合物を注入した後、熱風乾燥機中で 60℃ / 6 時間、70℃ / 1 時間、80℃ / 1 時間、120℃ / 1 時間、150℃ / 1 時間加熱し硬化させた。これにより白色系に発光する発光ダイオードを作製した。

(比較例 8)

実施例 3 6 の発光ダイオードと同一の方法により、本発明の硬化性組成物の代わりにエポキシ樹脂を用いて発光ダイオードの作製を行った。該エポキシ樹脂は、

ダイセル化学工業株式会社製（セロキサイド2021P）30g、ジャパンエポキシレジン株式会社製（YX8000）70g、三新化学工業株式会社製（サンエイドSI-100L）1gを配合して使用した。このエポキシ樹脂と、上記組成のYAG系蛍光体を均一に混合した後、この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に、注入する。エポキシ樹脂を注入した後、熱風乾燥機中で90°C/3時間、150°C/4時間加熱し硬化させた。これにより、比較例8の発光ダイオードを作製した。

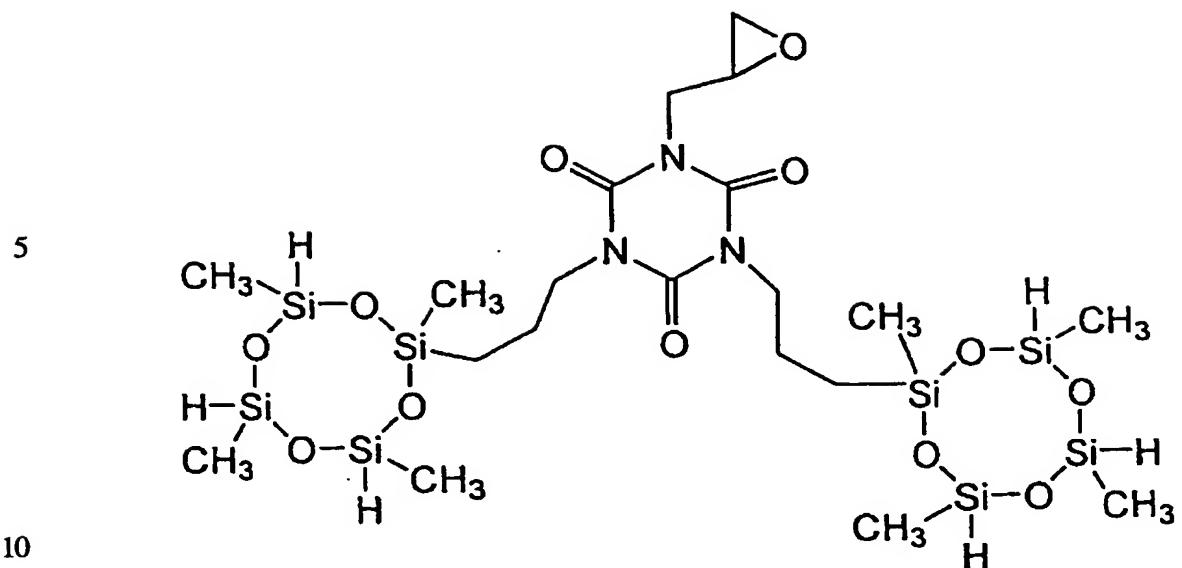
(接着性試験)

実施例36の発光ダイオードは、比較例8の発光ダイオードより、高い接着性を有していた。また、実施例36の発光ダイオードは、比較例8の発光ダイオードより高い熱衝撃性を有していた。

(合成例2)

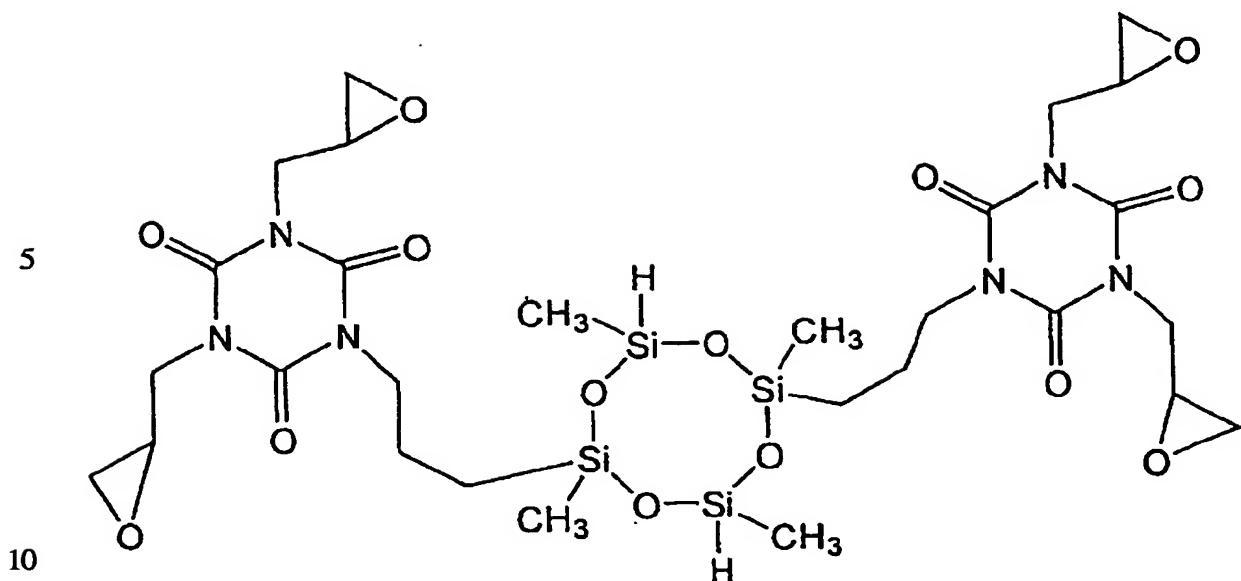
5 Lのセパラブルフラスコにトルエン1.38kg及び1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1.36kgを加えて、内温が100°Cになるように加熱した。そこに、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート300g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）1.36mL及びトルエン300gの混合物を滴下した。30minで滴下を終了した。滴下中、内温が109°Cまで上昇した。未反応の1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと反応したもの（部分反応物B2と称す、SiH価：8.7mmol/g）であることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の（B）成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の（C）成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

122



(合成例 3)

1 L のセパラブルフラスコにトルエン 0. 2 k g 及び 1, 3, 5, 7-テトラ
15 メチルシクロテトラシロキサン 0. 2 k g を加えて、内温が 100°C になるよう
に加熱した。そこに、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート 234 g、白金
ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として 3 wt % 含有） 0. 50 mL
及びトルエン 234 g の混合物を滴下した。25 min で滴下を終了した。滴下
中、内温が 106°C まで上昇した。未反応の 1, 3, 5, 7-テトラメチルシク
20 ロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのも
のは 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの SiH 基の一部が
モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと反応したもの（部分反応物 B 3 と称
す、SiH 値：3. 9 mmol/g）であることがわかった。生成物は混合物で
あるが、本発明の (B) 成分である下記のものを主成分として含有している。ま
た、本発明の (C) 成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。



(実施例 3 7)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート 6. 68 g 及びジアリルモノグリシジルイソシアヌレート 7. 11 g、(B) 成分として合成例 2 で得られた部分反応物 (B 2) 18. 87 g、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液 (白金として 3 wt % 含有) 98 mg 用いた。上記 (A) 成分、(C) 成分及びアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) 0. 15 g (川研ファインケミカル、商品名 : ALCH-TR) 327 mg をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 A 液を作製した。上記 (B) 成分、1-エチニル-1-シクロヘキサノール 98 mg 及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1. 63 g をあらかじめ混合、攪拌し、混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し、攪拌・脱泡を行い一液混合物とした。該一液混合物を 2 枚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコーンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、熱風乾燥機中で 60 °C / 6 時間、70 °C / 1 時間、80 °C / 1 時間、120 °C / 1 時間、150 °C / 1 時間加熱し、透明な硬質の成形体を得た。

(実施例 3 8) ~ (実施例 4 5)

表 9 の配合表に基づき配合を実施し、実施例 3 7 と同一の条件で硬化を行うことにより透明な硬質の成形体を得た。

表 9

5

10

15

20

25

	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
(混合物A液)									
TAIC ¹⁾	g 6.68	3.04	6.68	4.45	3.32	2.53	1.33	6.13	1.67
DA-MGIC ²⁾	g 7.11	12.93	7.11	4.74	6.56	10.77	12.70	—	7.12
PTVTS ³⁾	mg 98	105	98	65	67	87	89	75	83
ALCH-TR ⁴⁾	mg 327	348	—	—	—	—	—	—	—
B(OMe) ₃	g —	—	0.16	0.22	0.23	0.15	0.15	0.13	0.14
(混合物B液)									
部分反応物(B2)	g 18.87	18.87	12.58	12.58	15.72	15.72	—	—	—
部分反応物(B3)	g —	—	—	—	—	—	—	18.87	18.87
1-ECH ⁵⁾	mg 98	105	98	65	67	87	89	75	83
A-187 ⁶⁾	g 1.63	1.74	0.82	1.09	1.12	0.73	0.74	0.63	0.69

1)トリアリルイソシアヌレート、日本化成。

2)ジアリルモノグリシルイソシアヌレート、四国化成。

3)白金ビニルシロキサン錯体のキシン溶液(白金として3wt%含有)、オーエムジー・ブレシャスマタルズ・ジャパン。

4)川研ファインケミカル。

5)1-エチニル-1-シクロヘキサノール、Aldrich.

6)γ-グリセドキシプロピルトリメトキシジラン、日本ユニカ。

(測定例 1 4)

実施例 3 7 ~ 4 5 で得られた試料について引っ張り弾性率及び引っ張り伸びを評価した。試験片は厚さ 3 mm の板状硬化物より $6 \times 55 \times 3$ mm の短冊を切り出し、 $r = 1.0$ mm 深さ 1 mm の U ノッチを長辺方向の中央付近に両側より挟んだものとした。測定は 23°C 50% RH の環境下に置かれたオートグラフを用いて、チャック間距離を 15 mm とし、試験片の U ノッチ部がチャック間の中央付近になるようにその両端をチャックで挟み、1 mm/分の速度で引っ張り試験を行った。得られた結果を表 1 0 に示す。

10

15

20

25

表 10

5

10

15

20

25

	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
引張り強度 MPa	31.6	35.1	43.1	39.4	42.9	53.3	52.3	56.5	53.4
伸び %	5.8	4.9	7.3	10.6	14.7	12.2	9.4	10.3	11.3

表 10 から、本発明の硬化物は高い引っ張り強度・伸びを有し、韌性が高いことが分かる。

127

(測定例 15)

実施例 3 7 ~ 4 5 で得られた試料について波長 4 7 0 n m における光線透過率を測定した。透過率測定装置は日立製作所製分光光度計 U-3300 を用いた。得られた結果を表 1 1 に示す。

5

10

15

20

25

表 1 1

5

10

15

20

25

	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45
光線透過率	%	87	87	90	90	90	90	90	90

表1 1から、本発明の硬化物は比較例で得られた硬化物と同等の高い光線透過率を有することが分かる。

(実施例4 6)

5 実施例3 7で作成したシート状硬化物を適当な形状に切断し、キャンタイプ用の金属キャップに設けた光透過用窓の部分に固定する。一方で、MOCVD（有機金属気相成長）法によりサファイア基板上に形成した、SiとZnがドープされたInGaN活性層をn型とp型のAlGaNクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の発光素子を用意する。続いて、この発光素子をキャンタイプ用の金属の10 ステムに載置した後、p電極、n電極をそれぞれのリードにAu線でワイヤーボンディングする。これを上記のキャンタイプ用の金属キャップで気密封止する。この様にしてキャンタイプの発光ダイオードを作成することができる。

(実施例4 7)

15 洗浄したサファイア基板上にMOCVD（有機金属気相成長）法により、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層（量子井戸構造）、発光層上にMgがドープされたp型20 クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させる。エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、p n各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スペッタリング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成させる。出来上がった半導体ウェハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光25 素子である発光素子を形成させる。

表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子をダイボンドする。これを170°Cで75分加熱しエポキシ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナー

リードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電気的導通を取る。

実施例37と同様にして調製した硬化性組成物を砲弾型の型枠であるキャスティングケース内に注入させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウントリード及びインナーリードの一部をキャスティングケース内に挿入し100°C 1時間の初期硬化を行う。キャスティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒素雰囲気下において120°C 1時間で硬化を行う。これにより砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成することができる。

(実施例48)

10 実施例37に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。基板上にマスク兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。この状態で、100°C 1時間、さらに150°C 1時間硬化させる。各発光ダイオードチップごとに分割させることでチップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例49)

実施例37に記載の方法で硬化性組成物を作製する。

25 インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電気的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組

成物を充填する。この状態で、100°C 1時間、さらに150°C 1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例 50)

5 実施例 39 に記載の方法で硬質の成形体を作製する。

実施例 50 の発光ダイオードは、青色系に発光する発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備える。このモールド部材には、実施例 39 に記載の方法で作製された硬質の成形体と、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$: Ce の YAG 系蛍光体と、を用いる。この実施例 39 の硬質の成形体と、YAG 系蛍光体とを均一に混合した後、この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に注入する。この混合物を注入した後、熱風乾燥機中で 60°C / 6 時間、70°C / 1 時間、80°C / 1 時間、120°C / 1 時間、150°C / 1 時間加熱し硬化させた。これにより白色系に発光する発光ダイオードを作製した。

15

(比較例 9)

実施例 50 の発光ダイオードと同一の方法により、本発明の硬化性組成物の代わりにエポキシ樹脂を用いて発光ダイオードの作製を行った。該エポキシ樹脂は、ダイセル化学工業株式会社製（セロキサイド 2021P）30 g、ジャパンエポキシレジン株式会社製（YX8000）70 g、三新化学工業株式会社製（サンエイド SI-100L）1 g を配合して使用した。このエポキシ樹脂と、上記組成の YAG 系蛍光体を均一に混合した後、この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に、注入する。エポキシ樹脂を注入した後、熱風乾燥機中で 90°C / 3 時間、150°C / 4 時間加熱し硬化させた。これにより、比較例 9 の 25 発光ダイオードを作製した。

(発光ダイオード駆動試験)

実施例 50 及び比較例 9 において作製された発光ダイオードを用いて、駆動試験を行った。表 12 は、実施例 50 の発光ダイオード及び比較例 9 の発光ダイオ

ードを所定の条件の下、駆動試験を行った結果を示す。

表 1 2

	室温、20mA 1000時間 (%)	室温、40mA 1000時間 (%)	室温、60mA 1000時間 (%)	60°C、90%、20mA 1000時間 (%)
実施例50	108	107	80	100
比較例9	90	62	21	60

10 30°C / 70%で168時間、発光ダイオードを放置、吸湿させた後、リフローを行い実装させた。その実装後、所定の温度及び湿度の下、発光ダイオードの駆動試験を行った。

15 発光ダイオードの駆動試験を概説すると、発光ダイオードを所定の温度及び湿度において、順方向電流をある一定量投下し、光出力と経過時間との関係を測定した。リフロー直後の光出力を測定し、該測定値を100%とした。次に、100時間通電した時の光出力を測定し、その相対値を示す。この相対値が高いほど、長時間の保管及び駆動に耐えられることを示す。

20 まず、実施例50の発光ダイオードと比較例9の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を20mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例50の発光ダイオードが比較例9の発光ダイオードより、高い光出力を示した。また、実施例50の発光ダイオードは、光出力の低下を生じていなかった。

25 次に、実施例50の発光ダイオードと比較例9の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を40mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例50の発光ダイオードが比較例9の発光ダイオードより、極めて高い光出力を示した。また、実施例50の発光ダイオードは、光出力の低下をほとんど生じていなかった。

次に、実施例50の発光ダイオードと比較例9の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を60mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。

その結果、実施例 50 の発光ダイオードが比較例 9 の発光ダイオードより、極めて高い光出力を示した。

更に、実施例 50 の発光ダイオードと比較例 9 の発光ダイオードを、温度 60 °C、湿度 90 %の高温高湿下において順方向電流を 20 mA 投下し、1000 時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例 50 の発光ダイオードが比較例 9 の発光ダイオードより、極めて高い光出力を示した。また、実施例 50 の発光ダイオードは、光出力の低下をほとんど生じていなかった。

以上の試験結果から、本発明の発光ダイオードは、厳しい保管条件や実装条件、及び使用条件においても高い信頼性を維持することができる事が分かる。

10

産業上の利用可能性

本発明の発光ダイオードに用いる硬化性組成物は、接着性に優れ、高い透明性を有する。また韌性が高く、高い透明性を有するため発光ダイオード用モールド部材として用いることが出来る。

15

20

25

請求の範囲

1. (A) SiH基と反応性を有する炭素一炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、

5 (B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに、

(E) シラノール縮合触媒

を含有することを特徴とする硬化性組成物。

10

2. (E) 成分が、有機アルミニウム化合物及び／又はほう酸エステルである請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

15

3. (D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群より選ばれる少なくとも1個の官能基と加水分解性ケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求の範囲第1又は2項記載の硬化性組成物。

20

4. (D) 成分が、分子中にエポキシ基と加水分解性ケイ素基を有するシランカップリング剤である、請求の範囲第1又は2項記載の硬化性組成物。

5. (E) 成分が、アルミニウムキレート化合物及び／又はアルミニウムアルコラート化合物である、請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

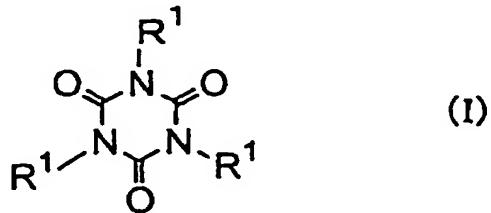
25

6. (E) 成分が、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート及びアルミニウムトリス（アセチルアセトネート）からなる群

より選ばれる少なくとも 1 種類である、請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

7. (E) 成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種類である、請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

10 8. (A) 成分が、下記一般式 (I)



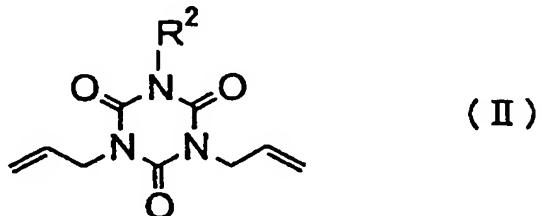
15

(式中 R¹ は炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基を表し、それぞれの R¹ は異なっていても同一であってもよい。) で表される化合物である、請求の範囲第 1 ~ 7 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

20 9. (A) 成分がトリアリルイソシアヌレートであり、(B) 成分が 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第 1 ~ 7 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

10. (A) 成分として、下記一般式 (II)

25



(式中R²は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物を含有する、請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

5 11. (A) 成分として、さらにトリアリルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第10項記載の硬化性組成物。

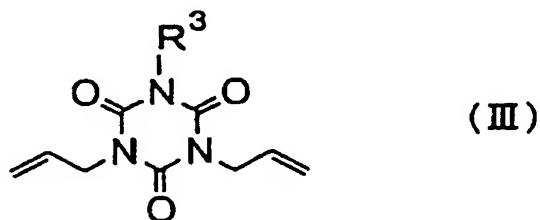
12. R²が、水素原子、又は、炭素数1～50の一価の有機基である、請求の範囲第10又は11項記載の硬化性組成物。

10 13. (A) 成分の20重量%以上を、一般式(I I)で表される化合物が占める、請求の範囲第10～12項のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

15 14. 一般式(I I)で表される化合物はジアリルモノグリシジルイソシアヌレートである、請求の範囲第11～13項のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

15 15. (B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第14項記載の硬化性組成物。

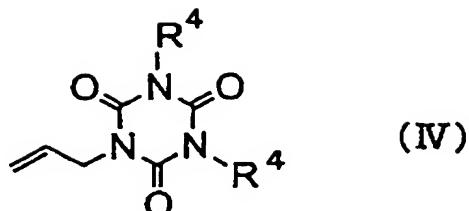
20 16. (B) 成分が、下記一般式(I I I)



(式中R³は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物と1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び／又は、下記

一般式 (IV)

5



(式中 R⁴ は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表し、それぞれの R⁴ は同一であっても異なっていてもよい。) で表される化合物と 1 分子中に少なくとも 3 個の SiH 基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を含有する、請求の範囲第 1 ~ 15 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

17. R³ 及び R⁴ が、水素原子、又は、炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基である、請求の範囲第 16 項記載の硬化性組成物。

15

18. (B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物を含有する、請求の範囲第 16 項記載の硬化性組成物。

20

19. (B) 成分として、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物のみを含有する、請求の範囲第 16 項記載の硬化性組成物。

25

20. (A) 成分がトリアリルイソシアヌレートである、請求の範囲第 16 ~ 19 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

21. (A) 成分が、トリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシジル

イソシアヌレートの混合物である、請求の範囲第16～19項のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

22. 請求の範囲第1～21項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させたなる硬化物。

23. 請求の範囲第1～21項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させることを特徴とする、硬化物の製造方法。

10 24. 請求の範囲第22項記載の硬化物により封止された発光ダイオード。

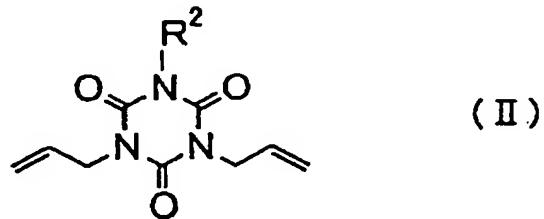
25. (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、

(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、及び、

15 (C) ヒドロシリル化触媒

を含有する硬化性組成物であつて、

(A) 成分として、下記一般式(I)



(式中R²は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

25

26. (A) 成分として、さらにトリアリルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第25項記載の硬化性組成物。

27. R²が、水素原子、又は、炭素数1～50の一価の有機基である、請求

の範囲第 25 又は 26 項記載の硬化性組成物。

28. (A) 成分の 20 重量%以上を、一般式 (II) で表される化合物が占める、請求の範囲第 25 ~ 27 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

5

29. 一般式 (II) で表される化合物がジアリルモノグリシジルイソシアヌレートである、請求の範囲第 26 ~ 28 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

30. (B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第 29 項記載の硬化性組成物。

31. 請求の範囲第 25 ~ 30 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

15

32. 請求の範囲第 25 ~ 30 項のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させることを特徴とする、硬化物の製造方法。

33. (A) SiH 基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、

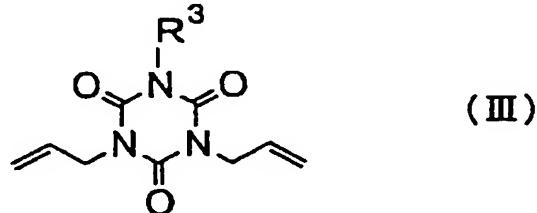
(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有する化合物、及び、

(C) ヒドロシリル化触媒

を含有する硬化性組成物であって、

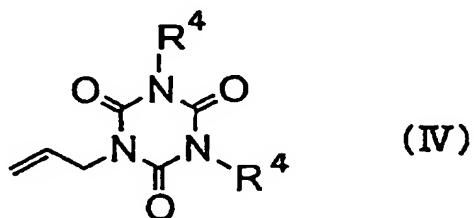
(B) 成分が、下記一般式 (III)

25



(式中R³は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。)で表される化合物と1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び／又は、下記一般式(IV)

5



10 (式中R⁴は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なっていてもよい。)で表される化合物と1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

15 34. R³及びR⁴が、水素原子、又は、炭素数1～50の一価の有機基である、請求の範囲第33項記載の硬化性組成物。

35. (B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第33項記載の硬化性組成物。

36. (B) 成分として、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロヘキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物のみを含有する、請求の範囲第33項記載の硬化性組成物。

37. (A) 成分がトリアリルイソシアヌレートである、請求の範囲第33～36項のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

38. (A) 成分が、トリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの混合物である、請求の範囲第33～36項のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

5

39. 請求の範囲第33～38項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物。

40. 請求の範囲第33～38項のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させることを特徴とする、硬化物の製造方法。

41. 発光素子と、該発光素子が配される外部電極が上面に形成された基板と、該基板上に接して設けられるモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、前記基板と前記モールド部材との接触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接触面は50%～90%であると共に、
15 前記モールド部材は、

(A) SiH基と反応性を有する炭素一炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、

(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、

20 (C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤及び／又はエポキシ基含有化合物、並びに、

(E) シラノール縮合触媒

を含有する硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード。

25 42. 基板は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物から形成されたものである、請求の範囲第41項記載の発光ダイオード。

43. 発光素子と、該発光素子が配される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、前記開口部を封止するモールド部材と、を備える発光ダイオード。

ドであって、

前記パッケージは、前記開口部底面において外部電極の一端部が露出するようにな
成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面の面積を 100 %とした場合において、前記開口部底面にて露出
5 される外部電極の占有面積は 50 ~ 90 %であると共に、

前記モールド部材は、

(A) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2
個含有する有機化合物、

(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有する化合物、

10 (C) ヒドロシリル化触媒、

(D) シランカップリング剤及び / 又はエポキシ基含有化合物、並びに、

(E) シラノール縮合触媒

を含有する硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする発光ダイオード。

15 4 4. パッケージは、開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各
端部が所定の間隔を隔てて露出するようにな成形樹脂にて一体成形されてなるもの
であり、

前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出
されてなる少なくとも一対の樹脂露出部を有するものである、請求の範囲第 4 3
20 項記載の発光ダイオード。

4 5. パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物であ
る、請求の範囲第 4 3 又は 4 4 項記載の発光ダイオード。

25 4 6. (D) 成分が、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソ
シアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基及びカルバメート基からなる群よ
り選ばれる少なくとも 1 個の官能基と加水分解性ケイ素基を有するシランカップ
リング剤である、請求の範囲第 4 1 ~ 4 5 項のいずれか 1 項に記載の発光ダイオ
ード。

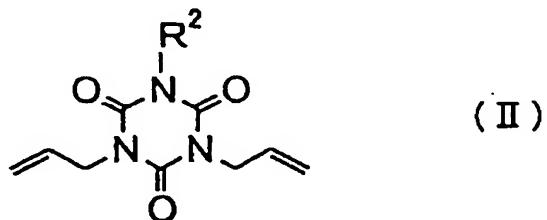
47. (E) 成分が、有機アルミニウム化合物及び／又はほう酸エステルである、請求の範囲第41～46項のいずれか1項に記載の発光ダイオード。

5 48. (E) 成分が、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソプロピレ
ト、アルミニウムエチルアセトアセテートジイソブチレート、アルミニウムトリ
ス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノ
アセチルアセトネート及びアルミニウムトリス(アセチルアセトネート)からなる
10 群より選ばれる少なくとも1種類である、請求の範囲第41～46項のいずれ
か1項に記載の発光ダイオード。

49. (E) 成分が、ほう酸トリノルマルオクタデシル、ほう酸トリノルマル
オクチル、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノ
ルマルプロピル、ほう酸トリエチル及びほう酸トリメチルからなる群より選ばれ
15 る少なくとも1種類である、請求の範囲第41～46項のいずれか1項に記載の
発光ダイオード。

50. (A) 成分がトリアリルイソシアヌレートであり、(B) 成分が1, 3,
5, 7-テトラメチルシクロヘキサンとトリアリルイソシアヌレートの
20 反応物である、請求の範囲第41～49項のいずれか1項に記載の発光ダイオー
ド。

51. 硬化性組成物が、(A) 成分として、下記一般式(II)



(式中R²は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有

機基を表す。) で表される化合物を含有する、請求の範囲第 41 ~ 49 項のいずれか 1 項に記載の発光ダイオード。

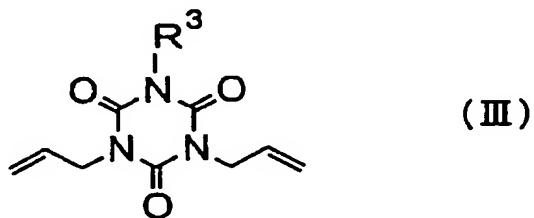
52. 硬化性組成物が、(A) 成分として、さらにトリアリルイソシアヌレートを含有する、請求の範囲第 51 項記載の発光ダイオード。

53. (A) 成分の 20 重量%以上を、一般式 (II) で表される化合物が占める、請求の範囲第 51 又は 52 項記載の発光ダイオード。

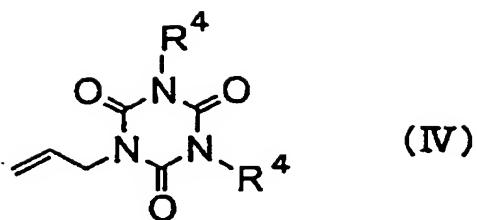
54. 一般式 (II) で表される化合物はジアリルモノグリシジルイソシアヌレートである、請求の範囲第 51 ~ 53 項のいずれか 1 項に記載の発光ダイオード。

55. (B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートの反応物である、請求の範囲第 54 項記載の発光ダイオード。

56. (B) 成分が、下記一般式 (III)



(式中 R^3 は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表す。) で表される化合物と 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物、及び／又は、下記一般式 (IV)



5

(式中R⁴は、水素原子、又は、ヒドロシリル化反応可能な官能基を持たない有機基を表し、それぞれのR⁴は同一であっても異なっていてもよい。)で表される化合物と1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する化合物をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を含有する、請求の範囲第41～54項のいずれか1項に記載の発光ダイオード。

10

57. (B) 成分が、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物を含有する、請求の範囲第56項記載の発光ダイオード。

15

58. 硬化性組成物が、(B)成分として、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの反応物、及び／又は、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとモノアリルジグリシジルイソシアヌレートの反応物のみを含有する、請求の範囲第56項記載の発光ダイオード。

20

59. (A) 成分がトリアリルイソシアヌレートである、請求の範囲第56～58項のいずれか1項に記載の発光ダイオード。

25

60. (A) 成分が、トリアリルイソシアヌレートとジアリルモノグリシジルイソシアヌレートの混合物である、請求の範囲第56～58項のいずれか1項に記載の発光ダイオード。

6 1. 発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、

前記パッケージは、前記開口部底面において外部電極の一端部が露出するようにな
5 成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面の面積を 100 %とした場合において、前記開口部底面にて露出される前記外部電極の占有面積は 50 %～90 %であり、

前記モールド部材は請求の範囲第 3 1 又は 3 9 項に記載の硬化物を含むことを特徴とする発光ダイオード。

10

6 2. パッケージは、開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出
15 されてなる少なくとも一対の樹脂露出部を有するものである、請求の範囲第 6 1 項に記載の発光ダイオード。

6 3. パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物である、請求の範囲第 6 1 または 6 2 項に記載の発光ダイオード。

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/05142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl' C08L83/05, C08K5/541, H01L33/00, C08L63/00, C08K5/057,
 H01L23/29, C08K5/55

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int.Cl' C08L1/00-101/16, H01L33/00, C08G77/00-77/62, H01L23/29,

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 WPI/L, CAS, ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-316293 A (Kaneka Corp.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claims 1, 8 to 10 (Family: none)	1-6, 22-23
Y		8-9, 10-13, 16-17, 20, 24, 41-48, 50-53, 56, 59
A		7, 14-15, 18-19, 21, 49, 54-55, 57-58, 60
Y	JP 2002-80733 A (Kaneka Corp.), 19 March, 2002 (19.03.02), Claims 1, 5, 8, 12; Par. Nos. [0030], [0037], [0050], [0052]; examples 12, 14 & JP 2002-88244 A & WO 01/81475 A1 & EP 1275697 A1 & US 2003/0144420 A1	8-9, 24, 33-34, 37, 39-40, 41-48, 50-52, 56, 59, 61-63

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 22 August, 2003 (22.08.03)

Date of mailing of the international search report
 02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/05142
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-291214 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims 1, 4 to 9 & EP 803529 A1	25-28, 31-32 10-13, 16-17, 20, 33-34, 37, 39-40, 51-53, 56, 59, 61-63 29-30, 35-36, 38
A		
A	JP 2000-124475 A (Kaneka Corp.), 28 April, 2000 (28.04.00), Claims 1 to 9; column 10, lines 21 to 28 (Family: none)	1-63
A	JP 3-14838 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 23 January, 1991 (23.01.91), Claims 1 to 5 & US 5204408 A	1-63
A	JP 3-247686 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 November, 1991 (05.11.91), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-63
A	JP 50-100 A (Hitachi, Ltd.), 06 January, 1975 (06.01.75), Claims & JP 50-91 A & JP 50-15900 A & US 3892643 A	1-63
P,X	JP 2002-235005 A (Kaneka Corp.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims 1 to 9 (Family: none)	1-6, 8-9, 22-24
P,X	JP 2002-324920 A (Kaneka Corp., Nichia Chemical Industries, Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Claims 1 to 12; Par. No. [0088] (Family: none)	1-6, 8-9, 22-24
P,X	JP 2003-113310 A (Kaneka Corp.), 18 April, 2003 (18.04.03), Claims 1 to 13; Par. No. [0037]; chemical formula (15); Par. Nos. [0070] to [0072], [0073] to [0074] (Family: none)	1-6, 8-40
P,X	JP 2002-317048 A (Kaneka Corp.), 31 October, 2002 (31.10.02), Claims 2, 4 to 19; Par. No. [0075], chemical formula (24); Par. No. [0076], chemical formula (25); Par. No. [0140], chemical formula (45); Par. Nos. [0153], [0157] to [0159], [0160] & WO 02/053648 A1	1-6, 8-40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP03/05142

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,A	JP 2003-128921 A (Kaneka Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims 1, 3 (Family: none)	1-63
P,A	JP 2002-338833 A (Kaneka Corp., Nichia Chemical Industries, Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims 1 to 29 (Family: none)	1-63
P,A	JP 2002-314140 A (Kaneka Corp., Nichia Chemical Industries, Ltd.), 25 October, 2002 (25.10.02), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-63
P,A	JP 2002-194215 A (Kaneka Corp.), 10 July, 2002 (10.07.02), Claims 1 to 11 (Family: none)	1-63

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl'	C 08 L 8 3/05,	C 08 K 5/541,	H 01 L 3 3/00,
	C 08 L 6 3/00,	C 08 K 5/057,	H 01 L 2 3/29,
		C 08 K 5/55,	

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl'	C 08 L 1/00-101/16,	H 01 L 3 3/00,
	C 08 G 7 7/00- 7 7/62,	H 01 L 2 3/29,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L
 CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 9-316293 A (鐘淵化学工業株式会社) 1997.12.09, 請求項1, 請求項8~10(ファミリーなし)	1-6, 22-23
Y		8-9, 10-13, 16- 17, 20, 24, 41- 48, 50-53, 56, 59
A		7, 14-15, 18-19 21, 49, 54-55, 57-58, 60

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

前田 孝泰



4 J 9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	J P 2 0 0 2 - 8 0 7 3 3 A(鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 0 3 . 1 9 , 請求項1, 請求項5, 請求項8, 請求項12 段落[0030], [0037], [0050], [0052], 実施例12, 実施例14 & J P 2 0 0 2 - 8 8 2 4 4 A & W O 0 1 / 8 1 4 7 5 A 1 & E P 1 2 7 5 6 9 7 A 1 & U S 2 0 0 3 / 0 1 4 4 4 2 0 A 1	8-9, 24, 33-34, 37, 39-40, 41- 48, 50-52, 56, 59, 61-63
X	J P 9 - 2 9 1 2 1 4 A(日本ペイント株式会社)	25-28, 31-32
Y	1 9 9 7 . 1 1 . 1 1 , 請求項1, 請求項4~9 & E P 8 0 3 5 2 9 A 1	10-13, 16-17, 20, 33-34, 37, 39-40, 51-53, 56, 59, 61-63
A		29-30, 35-36, 38
A	J P 2 0 0 0 - 1 2 4 4 7 5 A(鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 0 . 0 4 . 2 8 , 請求項1~9, 第10欄第21~28行(ファミリーなし)	1-63
A	J P 3 - 1 4 8 3 8 A(信越化学工業株式会社) 1 9 9 1 . 0 1 . 2 3 , 請求項1~5&U S 5 2 0 4 4 0 8 A	1-63
A	J P 3 - 2 4 7 6 8 6 A(信越化学工業株式会社) 1 9 9 1 . 1 1 . 0 5 , 請求項1~2(ファミリーなし)	1-63
A	J P 5 0 - 1 0 0 A(株式会社日立製作所) 1 9 7 5 . 0 1 . 0 6 , 特許請求の範囲& J P 5 0 - 9 1 A & J P 5 0 - 1 5 9 0 0 A & U S 3 8 9 2 6 4 3 A	1-63
P X	J P 2 0 0 2 - 2 3 5 0 0 5 A(鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 0 8 . 2 3 , 請求項1~9(ファミリーなし)	1-6, 8-9, 22- 24
P X	J P 2 0 0 2 - 3 2 4 9 2 0 A (鐘淵化学工業株式会社、日亜化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 1 1 . 0 8 , 請求項1~12, 段落[0088](ファミリーなし)	1-6, 8-9, 22- 24
P X	J P 2 0 0 3 - 1 1 3 3 1 0 A(鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 4 . 1 8 , 請求項1~13, 段落[0037][化15], 段落[0070]~[0072], [0073]~[0074](ファミリーなし)	1-6, 8-40
P X	J P 2 0 0 2 - 3 1 7 0 4 8 A(鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 1 0 . 3 1 , 請求項2, 請求項4~19, 段落[0075][化24], 段落[0076][化25], 段落[0140][化45], [0153], [0157]~[0159], [0160] & W O 0 2 / 0 5 3 6 4 8 A 1	1-6, 8-40

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
E A	J P 2 0 0 3 - 1 2 8 9 2 1 A (鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 3 . 0 5 . 0 8 , 請求項1, 請求項3(ファミリーなし)	1-63
P A	J P 2 0 0 2 - 3 3 8 8 3 3 A (鐘淵化学工業株式会社、日亜化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 1 1 . 2 7 , 請求項1~29(ファミリーなし)	1-63
P A	J P 2 0 0 2 - 3 1 4 1 4 0 A (鐘淵化学工業株式会社、日亜化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 1 0 . 2 5 , 請求項1~5(ファミリーなし)	1-63
P A	J P 2 0 0 2 - 1 9 4 2 1 5 A (鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 2 . 0 7 . 1 0 , 請求項1~11(ファミリーなし)	1-63